

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

# ÉTUDE SUR LE GRILLAGE ACIDE DU $\beta$ -SPODUMÈNE : COMPORTEMENTS DES IMPURETÉS

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie chimique

Francis LAJOIE-LEROUX

Jury :      Gervais SOUCY  
                Jocelyn VEILLEUX  
                Armand SOLDERA



*« There is nothing like looking, if you want to find something. You certainly usually find something, if you look, but it is not always quite the something you were after. »*  
*~ J.R.R. Tolkien, Le Hobbit ~*





# RÉSUMÉ

Le lithium est un élément d'importance dans la société actuelle notamment grâce aux batteries Li-ion utilisées dans les appareils électroniques usuels de plus en plus présents dans la vie des gens et travailleurs des pays riches. Avec une demande croissante en composés de lithium, une place s'est faite sur le marché pour d'éventuels producteurs exploitant une ressource secondaire de lithium : le spodumène.

Malheureusement, la recherche sur l'extraction du lithium du spodumène à l'aide du procédé traditionnel à l'acide sulfurique a reçu très peu d'attention depuis que ce procédé a été breveté en 1950. La deuxième grande étape du procédé offre 90 % de rendement lorsque 30 % d'excès d'acide sulfurique est utilisé à une température d'opération située 75 °C au-dessus de la température qui initie l'extraction. Les hypothèses physico-chimiques expliquant ces limitations n'ont encore jamais été confirmées et l'une d'elles mentionne l'impact possible des impuretés du concentré de spodumène utilisé.

Le grillage acide d'un concentré de  $\beta$ -spodumène a été effectué à l'aide d'un four rotatif de 2,54 cm de diamètre et un plan d'expérience étudiant quatre paramètres sous deux conditions chacun a été réalisé : excès d'acide (20 % ou 30 %), température (225 °C ou 250 °C), durée (5 min ou 30 min) et agitation mécanique (absence ou présence de 35 billes d'alumine de 6,35 mm de diamètre). L'extraction en lithium a été quantifiée par l'analyse du résidu, suite à une digestion par micro-ondes, en spectrométrie par absorption atomique. L'extraction des impuretés a été quantifiée par l'analyse des solutions de lixiviat en spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif. La séparation en différentes distributions de tailles du concentré de  $\beta$ -spodumène et d'un échantillon de spodumène lixivié (150 % d'excès, 290 °C et 60 min) permet d'obtenir des échantillons de spodumène de plus en plus impures en fonction de la taille des particules. La quantification de la teneur en lithium de ces échantillons de spodumène et l'analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X a permis d'établir une relation entre le rendement et la quantité d'impuretés minéralogiques. Des images par microscopie électronique et microscopie optique ont permis de mettre en lumière une interaction entre les particules de  $\beta$ -spodumène et les particules d'impuretés.

Les analyses de variance des résultats d'extraction démontrent que l'extraction des impuretés est grossièrement indépendante des conditions d'opération au contraire de l'extraction du lithium. Idem pour l'analyse en composante principale des résultats d'extraction des impuretés. Toutefois, la relation établie entre le rendement d'extraction et la quantité d'impuretés minéralogiques est décroissante et s'explique par l'inclusion de petites particules de  $\beta$ -spodumène dans de plus grosses particules d'impuretés.

Les résultats indiquent que pour un concentré de  $\beta$ -spodumène à faible concentration en impuretés, les conditions optimales d'extraction sont indépendante des impuretés, mais que ces dernières vont fixer le rendement maximal d'extraction. L'étude du grillage acide de plusieurs concentrés de  $\beta$ -spodumène à différentes concentrations en impuretés améliorerait la compréhension des phénomènes en jeu et renforcerait les conclusions émises par la présente étude.

**Mots-clés :** Spodumène, grillage acide, rendement d'extraction, impuretés, plan factoriel, inclusion.



# REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont naturellement à mon directeur de recherche, le professeur Gervais Soucy, qui a suscité ma curiosité pour ce projet, m'a guidé vers des pistes de recherche fructueuses et qui a été solidaire dans les moments plus difficiles. Dès le début, je me suis senti privilégié de sa confiance et j'ai été récompensé d'une grande autonomie, me permettant de profiter de mon expérience aux études graduées de la manière que j'entendais.

Également, l'apport financier et intellectuel de notre partenaire industriel Nemaska Lithium mérite d'être souligné. Je remercie les membres de leur équipe technique : Jean-François Magnan, Nicolas Laroche et Bertin Ouellet pour le temps précieux qu'ils nous ont accordé lors de réunions entre nos deux équipes.

Je remercie ensuite quelques membres du corps professoral de la faculté de génie de l'Université de Sherbrooke, plus précisément les professeurs qui m'ont enseigné : Nadi Braidy, Hubert Cabana, Martin Désilets et Ryan Gosselin. D'assister à vos cours tout en menant mon projet de recherche de maîtrise s'est montré une façon efficace de continuer d'aspirer à la rigueur scientifique ainsi que d'entretenir mon envie d'apprendre et de convaincre.

Je ne peux oublier les professionnels de recherche et techniciens. D'abord Carl St-Louis qui a amorcé le projet avec moi suivi d'André Bilodeau qui s'est assuré que je ne manque jamais de rien. Je souligne la grande disponibilité et la constante bonne humeur de Valérie Larouche qui m'a dépanné et aidé à de nombreuses reprises de même qu'Isabelle Arseneault. Je salue les membres du CCM pour leur courtoisie et leur professionnalisme.

L'ensemble du personnel de soutien de l'Université de Sherbrooke mérite que leur efficacité et engagement soient remarqués et soulignés. Une considération distinguée aux secrétaires du département de génie chimique et génie biotechnologique, et plus spécifiquement à Sylvie Lebrun pour sa contribution au Symposium Étudiant, est de mise.

Les différents membres de mon groupe de recherche méritent tous de chaleureux remerciements pour différentes raisons. Colin Dessemond, le seul collègue qui était sur le même NDA que moi et qui était toujours intéressé par des séances de remue-méninges. Jean-René Landry, mon ami et fidèle partenaire de décompression. Martin Brassard et Mojtaba Fallah Fini, deux personnes pleines de connaissances scientifiques qui m'ont surtout aidé à éradiquer mes handicaps avec Microsoft Word et Endnote.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien inconditionnel ainsi que ma sœur et mon frère pour leur intérêt cordial à l'instar de mes nombreux amis de longue date. Je dois absolument mentionner la gentillesse sans borne de mes beaux-parents. Je ne pourrai pas vous rendre la pareille, mais vous serez toujours des exemples à suivre et je tacherai de me montrer aussi généreux que vous lorsque je rencontrerai à mon tour un jeune étudiant qui pourrait bénéficier de mon appui.

Ma bouchée de Joseph (elle comprendra) : ma chère Dominique! Ta compagnie était si bénéfique durant ces deux dernières années que de m'imaginer sans elle serait l'équivalent de devoir cogner des clous au marteau sans mes pouces. Ton apport positif est si omniprésent que je ne peux le remarquer à tous les jours; alors je profite de cet instant pour en faire le constat et je te dis sincèrement « Merci! ».



# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	i
REMERCIEMENTS .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LEXIQUE .....	xi
LISTE DES SYMBOLES .....	xiii
LISTE DES ACRONYMES .....	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Importance du lithium .....	1
1.1.1 Propriétés du lithium .....	1
1.1.2 Histoire de l'utilisation et de l'exploitation du lithium au 20 <sup>e</sup> siècle. ....	1
1.1.3 Contexte économique actuel du lithium .....	3
1.2 Intérêts envers le spodumène .....	4
1.2.1 Le laboratoire du professeur Gervais Soucy .....	5
1.2.2 Nemaska Lithium et le projet Whabouchi .....	5
1.3 Problématique .....	6
1.3.1 Projet de recherche .....	6
1.3.2 Objectifs du projet de recherche .....	7
1.3.3 Contributions originales .....	8
1.3.4 Plan du document .....	8
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART .....	11
2.1 Procédés alternatifs .....	11
2.1.1 Procédés brevetés .....	11
2.1.2 Recherches publiées .....	13
2.2 Procédé traditionnel .....	13
2.2.1 Description du procédé .....	13
2.2.2 Aspects théoriques du procédé .....	20
2.3 Retour sur la problématique .....	24
2.3.1 Regard sur les impuretés .....	24
2.3.2 Interaction entre la décrépitation et le grillage acide .....	24
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE .....	25
3.1 Grillage acide d'un concentré de $\beta$ -spodumène .....	25
3.2 Digestion par micro-ondes d'un concentré de spodumène .....	25
3.3 Analyse chimique .....	25
3.3.1 Teneur en lithium du spodumène lixivié par AAS .....	25
3.3.2 Concentration en impuretés de solutions de lixiviat par ICP-MS .....	25
3.3.3 Composition élémentaire d'un concentré de spodumène par XRF .....	25
3.4 Stratégie expérimentale .....	26
3.4.1 Plan d'expériences factoriel et ANOVA .....	26

3.4.2	PCA des résultats d'extraction des impuretés .....	27
CHAPITRE 4	ANALYSES ET RÉSULTATS .....	29
4.1	Avant-propos .....	29
4.2	Article scientifique .....	31
4.2.1	Introduction .....	33
4.2.2	Material and methods .....	34
4.2.3	Results and Discussion.....	41
4.2.4	Conclusion.....	50
4.3	Expériences supplémentaires.....	52
4.3.1	Introduction .....	52
4.3.2	Matériel et méthodes .....	53
4.3.3	Résultats et discussion.....	54
4.3.4	Conclusion.....	58
4.4	Lien avec la décrépitation.....	58
CHAPITRE 5	CONCLUSION.....	59
LISTE DES RÉFÉRENCES	.....	61

---

# LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Diagramme schématique complet du procédé traditionnel .....	16
Figure 2.2	Diagramme schématique de l'étape de décrépitation .....	17
Figure 2.3	Diagramme schématique de l'étape de grillage acide .....	18
Figure 2.4	Diagramme schématique de l'étape de synthèse .....	19
Figure 2.5	Structure de l' $\alpha$ -spodumène.....	21
Figure 2.6	Structure du $\beta$ -spodumène <sup>2</sup> .....	21
Figure 4.1	Rotary kiln used to roast the spodumene concentrate with a thermocouple inserted to read temperature.....	36
Figure 4.2	Rietveld refinement processed on XRD data of a $\beta$ -spodumene sample .....	38
Figure 4.3	Biplot map of impurity extraction .....	45
Figure 4.4	Lithium concentration of $\beta$ -spodumene concentrate depending on particle size ...	47
Figure 4.5	Mineralogical composition of $\beta$ -spodumene concentrate depending on particle size .....	48
Figure 4.6	Lithium yield depending on impurity content with 150 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> excess, 290 °C and 60 min .....	49
Figure 4.7	Inclusion of $\beta$ -spodumene particles into quartz. The big white and translucent particle is quartz and the smaller orange particles contained inside are mostly spodumene. ....	50
Figure 4.8	Présence de fer en surface des particules de $\beta$ -spodumène .....	55
Figure 4.9	Absence de fer en surface des particules de $\beta$ -spodumène acidulé .....	56
Figure 4.10	Cartographie MEB-EDX des particules noires de $\beta$ -spodumène recuit .....	57





# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Utilisation du lithium et de ses composés, en % .....	4
Tableau 1.2	Exploiteurs de spodumènes au Québec .....	5
Tableau 2.1	Procédés brevetés portant sur l'extraction du lithium du spodumène .....	12
Tableau 2.2	Procédés proposés par la communauté scientifique portant sur l'extraction du lithium du spodumène.....	13
Tableau 2.3	Grandes étapes du procédé traditionnel.....	14
Tableau 2.4	Comparaison de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec les autres acides forts.....	24
Tableau 4.1	Elemental composition of $\beta$ -spodumene concentrate.....	35
Tableau 4.2	Factorial design of experiment .....	39
Tableau 4.3	Lithium amount of the leached concentrate .....	41
Tableau 4.4	Partial ANOVA truth table for lithium.....	42
Tableau 4.5	Leaching of impurities.....	43
Tableau 4.6	Probability and coefficient from ANOVA of impurity leaching.....	44
Tableau 4.7	Pearson matrix of the PCA .....	44
Tableau 4.8	Residual amount of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	46
Tableau 4.9	Composition massique du concentré de $\beta$ -spodumène.....	54
Tableau 4.10	Composition massique du concentré de spodumène lixivié.....	54
Tableau 4.11	Composition minéralogique des particules noires de $\beta$ -spodumène acidulé recuit obtenue par la méthode Rietveld.....	57



# LEXIQUE

<i><b>Terme technique</b></i>	<i><b>Définition</b></i>
<i>Concentré</i>	<i>Minéral qui a été concentré en sa phase majoritaire</i>
<i>Décrépitation</i>	<i>Étape de traitement thermique permettant la conversion <math>\alpha</math> à <math>\beta</math></i>
<i>Grillage</i>	<i>Étape d'extraction du lithium</i>
<i>Impuretés élémentaires</i>	<i>Éléments substituant le lithium dans la matrice de spodumène</i>
<i>Impuretés minéralogiques</i>	<i>Phases autres que le spodumène contenues dans son concentré</i>
<i>Spodumène</i>	<i>Aluminosilicate de lithium</i>
<i><math>\alpha</math>-spodumène</i>	<i>Phase naturelle (monoclinique)</i>
<i><math>\beta</math>-spodumène</i>	<i>Phase métastable (tétragonal) sensible au grillage</i>
<i><math>\gamma</math>-spodumène</i>	<i>Phase métastable (hexagonal) à réactivité inconnue</i>
<i>Spodumène grillé</i>	<i>Échantillon de spodumène ayant subi le grillage</i>
<i>Spodumène lixivié</i>	<i>Échantillon de spodumène ayant subi la lixiviation</i>



# LISTE DES SYMBOLES

<b><i>Symbole</i></b>	<b><i>Définition</i></b>
$\%_{\text{excess}}$	<i>Excès stœchiométrique exprimé en pourcentage</i>
$\% \text{ at/at}$ ou $\text{at}\%$	<i>Pourcentage atomique</i>
$\% \text{ m/m}$ ou $\text{wt}\%$	<i>Pourcentage massique</i>
$^{\circ}\text{Bé}$	<i>Degré Baumé</i>
$C_{\text{Li}}$	<i>Teneur en lithium du concentré</i>
$\emptyset$	<i>Diamètre</i>
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	<i>Mullite</i>
$\text{CaCO}_3$	<i>Carbonate de calcium</i>
$\text{CaSO}_4$	<i>Sulfate de calcium</i>
$^3\text{H}$	<i>Tritium</i>
$\text{H}_3\text{BO}_3$	<i>Acide borique</i>
$\text{HCl}$	<i>Acide chlorhydrique</i>
$\text{HF}$	<i>Acide fluorhydrique</i>
$\text{HNO}_3$	<i>Acide nitrique</i>
$\text{H}_3\text{PO}_4$	<i>Acide phosphorique</i>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>Acide sulfurique</i>
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	<i>Microcline</i>
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	<i>Muscovite-2M1</i>
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	<i>Spodumène</i>
$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$	<i>Virgilite</i>
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	<i>Carbonate de lithium</i>
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	<i>Sulfate de lithium</i>
$\text{LiH}$	<i>Hydruure de lithium</i>
$\text{LiHSO}_4$	<i>Bisulfate de lithium</i>
$\text{LiOH}$	<i>Hydroxyde de lithium</i>
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	<i>Albite</i>
$\text{SiO}_2$	<i>Quartz ou kéatite selon contexte</i>



# LISTE DES ACRONYMES

<i><b>Acronyme</b></i>	<i><b>Définition</b></i>
<i>AAS</i>	<i>Spectrométrie d'absorption atomique</i>
<i>ANOVA</i>	<i>Analyse de variance</i>
<i>CAGR</i>	<i>Vitesse de croissance annuelle d'un composé</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffraction des rayons X</i>
<i>EDX</i>	<i>Analyse dispersive en énergie</i>
<i>ICP-MS</i>	<i>Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif</i>
<i>LiB</i>	<i>Batterie lithium-ion</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopie électronique à balayage</i>
<i>PCA</i>	<i>Analyse en composantes principales</i>
<i>XRF</i>	<i>Fluorescence des rayons X</i>





# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## 1.1 Importance du lithium

### 1.1.1 Propriétés du lithium

Le lithium est le 3<sup>e</sup> élément du tableau périodique, il est le solide à la plus faible densité à température ambiante de 0,534 g/cm<sup>3</sup>, et il possède un rayon atomique de van der Waals de 1,82 Å. Grâce à sa configuration électronique avec un seul électron de valence, il a une faible électronégativité de Pauling de 0,98 et une faible énergie de première ionisation de 520 kJ/mol qui en font un élément très réactif. Sa propriété la plus remarquable est son potentiel de réduction standard de 3,0401 V qui est anormalement le plus élevé des alcalins et même l'un des plus élevés de l'ensemble des espèces réductrices.

Sa faible densité couplée à son fort potentiel standard permet l'énorme densité massique d'énergie des batteries lithium-ion (*Lithium-ion Batteries*, ou LiBs) de 360 kJ/kg à 540 kJ/kg. Cette propriété remarquable des LiBs ainsi que leur haute efficacité et leur long temps de vie ont fait d'elles la source d'alimentation privilégiée pour les produits électroniques destinés au grand public.

### 1.1.2 Histoire de l'utilisation et de l'exploitation du lithium au 20<sup>e</sup> siècle.

#### *Au tout début*

La première production de lithium métallique a commencé en 1923 par la compagnie allemande Metallgesellschaft AG à partir de solutions de chlorure de lithium [Winter, 2018]. Elle utilisait alors la méthode d'électrolyse développée par Robert Bunsen et Augustus Matthiessen en 1855 [Bunsen, 1855]. Le lithium produit par cette usine servait à cette époque de composé mineur (0,04%) dans un alliage à base de plomb nommé Bahnmetall [Wietelmann et al., 2000].

*Pendant la 2e guerre mondiale*

La première utilisation à grande échelle du lithium a été comme ingrédient dans les lubrifiants pour l'aviation pendant la Seconde Guerre mondiale. Les lubrifiants au lithium avaient pour avantage d'avoir un point de fusion plus élevé et de n'être absolument pas corrosifs [Nora et al.]. Encore pendant la Seconde Guerre mondiale, l'hydruure de lithium (LiH) dérivé à partir du lithium métallique était, après mélange avec l'eau, une source pratique en hydrogène gazeux ( $H_2$ ) permettant d'élever une antenne envoyant un message SOS par montgolfière lors de missions de secours en mer [Hader et al., 1951]. Ces besoins de guerre étaient comblés par de petites mines et usines réparties sur le territoire des États-Unis qui se servaient de minerais riches en lithium (lépidolite et amblygonite) comme source primaire dont l'extraction se réalisait par une digestion complète du minerai.

*Suite à la guerre*

Après la 2<sup>e</sup> guerre mondiale jusqu'à l'arrivée des LiBs, la principale source de lithium a été le spodumène ( $LiAlSi_2O_6$ ).

Entre 1954 et 1960, l'hydruure de lithium s'est montré une excellente source de tritium ( $^3H$ ) pour l'industrie nucléaire en plein développement suite à la guerre, ce qui a occasionné l'ouverture et la fermeture de trois producteurs moyennant une production de 4 500 t/an [Kamienski et al., 2000].

Après 1960, le lithium était principalement utilisé pour deux raisons : pour l'industrie du verre afin d'en diminuer la température de fusion et pour l'industrie de l'aluminium pour plusieurs avantages dans le procédé Hall-Héroult; deux utilisations où la demande était peu importante.

L'extraction du lithium du spodumène était principalement réalisée grâce au procédé traditionnel à l'acide sulfurique breveté en 1950 [Ellestad et al., 1950]. La mise à l'échelle industrielle de ce procédé a été développée pendant la même décennie par Metalloy Corporation [Hader et al., 1951] afin de répondre à la demande de l'armée américaine en hydruure de lithium. Metalloy Corporation est rapidement devenu une division de Lithium Corporation of America, qui a elle-même été achetée par FMC corporation en 1995; l'usine était productrice de carbonate de lithium ( $Li_2CO_3$ ) de 1956 à 1998 à Bessemer City. Lithium Corporation of America a eu un

---

contrat de cinq ans vers la fin des années 1960 avec Quebec Lithium Mine. Cette dernière compagnie a produit épisodiquement du carbonate de lithium et de l'hydroxyde de lithium à partir de 1950 jusqu'à sa fermeture en 1966.

Un deuxième procédé d'extraction du lithium breveté aussi en 1950 [Hayes et al., 1950] a mené à la production d'hydroxyde de lithium par Foote Mineral Company de 1950 à 1984 et s'est montré désavantageux par rapport au procédé traditionnel.

### *L'arrivée des LiBs*

En 1991, la compagnie japonaise Sony lançait la première batterie commerciale au lithium [Nagaura et al., 1990] qui deviendra la pile conventionnelle la plus utilisée [Wakihara et al., 2008]. Le fonctionnement de cette pile réside dans l'exploitation de la différence de potentiel chimique de l'ion lithium entre sa position à la cathode, souvent un oxyde de métal, et sa position à l'anode de graphite; l'exploitation directe du potentiel de réduction standard du lithium métallique par réaction d'oxydoréduction étant trop dangereuse. Ce fonctionnement particulier vaut à cette nouvelle technologie le nom de « batterie lithium-ion » (LiBs). L'arrivée sur le marché des LiBs a coïncidé avec le début de l'exploitation des lacs de saumure au lithium dont les plus importants sont en Argentine, en Bolivie et au Chili. Les lacs de saumure, en tant que sources de lithium, se sont rapidement montrés économiquement avantageux par rapport aux minerais; ceci étant davantage dû au rôle croissant du lithium dans les technologies des verres et céramiques et des lubrifiants. Cela a causé la fermeture de plusieurs petites mines et seuls les très gros producteurs ont continué à exploiter le minerai.

### 1.1.3 Contexte économique actuel du lithium

Le secteur des batteries au lithium est devenu la principale utilisation du lithium et de ses composés à partir de 2005, due à la popularité des appareils électroniques portables. De 2003 à 2013, les batteries au lithium ont connu une vitesse de croissance annuelle de 22,8 % ce qui résulte en une vitesse de croissance annuelle de 7,8 % pour le lithium et ses composés [Christmann et al., 2015]. C'est l'une des plus grandes vitesses de croissances annuelles observées pour un minerai ou un métal, et cette tendance se maintiendrait pour une à deux autres décennies [Christmann et al., 2015]. Déjà, entre les années 2006 et 2013, une nette différence

---

de l'importance sur le marché des piles au lithium est observable comme le montre le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Utilisation du lithium et de ses composés, en %

Secteurs d'utilisation	2006 <sup>1</sup>	2009 <sup>1</sup>	2013 <sup>2</sup>
Batteries	19	25	44
Lubrifiants	16	11	11
Céramiques et verres	21	37	12
Air conditionné	9	7	4
Chimie et pharmacie	9	3	6
Divers dont métallurgie	26	17	23

1 : [Pierre et al., 2011] et 2 : [Christmann et al., 2015]

Le lithium est déjà utilisé dans les voitures électriques, que ce soit hybrides ou totalement électriques. Il continue à y avoir de la recherche active pour concevoir des piles plus performantes que ce soit en améliorant les électrodes des LiBs ou en achevant la conception de la batterie lithium-soufre (Li-S) [Scrosati et al., 2010]. Ainsi, même en considérant d'éventuelles percées technologiques, le lithium fera toujours partie de la solution, ce qui maintiendra son importance économique dans un futur rapproché.

## 1.2 Intérêts envers le spodumène

Comme mentionné à la section 1.1.2, le lithium contenu dans les technologies modernes provient majoritairement des lacs de saumure depuis les années 1990 plutôt que du spodumène. L'exploitation des lacs de saumures est plus avantageuse économiquement dû à son coût de production de (1,6 à 2,3) US\$/kg contre celui de (2,9 à 4,5) US\$/kg pour l'exploitation des mines de spodumène [Christmann et al., 2015]. De plus, les lacs de saumure constituent 82 % de la réserve mondiale (« réserve » est la proportion exploitable de la « ressource ») contre 17 % pour les mines de spodumène [Christmann et al., 2015].

Cependant, pour des raisons de croissance de la demande mises en évidence à la section 1.1.3, le spodumène occupe un peu plus de 50 % des parts du marché depuis quelques années avec des exploitations minières principalement en Australie et en Chine [Christmann et al., 2015].

### 1.2.1 Le laboratoire du professeur Gervais Soucy

Le laboratoire du professeur Gervais Soucy à l'Université de Sherbrooke concentre généralement ses travaux de recherches en technologie de traitements thermiques avec torche à plasma et en hydrométallurgie. Comme il sera vu plus en détail à la section 2.2, la production de composés de lithium à partir du minerai de spodumène est constituée de trois grandes étapes dont la première est un traitement thermique et la seconde est de l'hydrométallurgie, deux étapes correspondant exactement aux expertises du laboratoire. Plus spécifiquement, ces étapes sont respectivement une décrépitation et un grillage. La décrépitation du spodumène a déjà fait l'objet d'un mémoire [Shoucri, 2015] et fait présentement l'objet d'une thèse. Le grillage est l'objet de ce projet de maîtrise. Aussi, sans qu'il y ait d'observations en ce sens, l'intuition de chercheur du professeur Soucy l'a mené à anticiper une interaction entre les étapes de décrépitation et grillage (ce qui s'est avérée et est démontrée à la section 4.2) qui justifiait alors que les deux étapes soient étudiées par un même laboratoire.

Les recherches du laboratoire se développent souvent avec des partenaires industriels du marché des mines ou des batteries électriques. Étant une université québécoise, l'Université de Sherbrooke a avantage à entretenir des partenariats avec des industries de la province. Au Tableau 1.2, toutes les industries actuellement en développement et leur gisement associé sont présentées.

Tableau 1.2 Exploiteurs de spodumènes au Québec

<b>Propriétaires</b>	<b>Projet/Mine</b>
Nemaska Lithium	Whabouchi
North America Lithium	La Corne
Corporation Éléments Critiques	Rose Lithium-Tantale
Globex	Authier

### 1.2.2 Nemaska Lithium et le projet Whabouchi

La mine Whabouchi, le 2<sup>e</sup> plus gros gisement de spodumène au monde, a été découverte puis achetée par Nemaska Lithium en 2009. Nemaska Lithium a l'intention de devenir un producteur d'importance d'hydroxyde de lithium et est le partenaire industriel de ce projet de maîtrise.

## 1.3 Problématique

### 1.3.1 Projet de recherche

#### *Choix du procédé traditionnel*

Pour qu'un procédé d'extraction du lithium à partir du spodumène soit efficace, il importe d'obtenir un haut rendement d'extraction tout en diminuant les coûts reliés à la consommation de réactifs et d'énergie ainsi qu'une haute pureté du composé final. Le procédé traditionnel à l'acide sulfurique, comme il sera montré à la section 2.1, est celui qui répond le mieux à ces contraintes et est le choix de procédé pour les usines (usine de démonstration construite, usine commerciale en développement) de Nemaska Lithium et est également le sujet de recherche de ce projet de maîtrise.

#### *Aspects du rendement, de la consommation de réactifs et d'énergie, et de la pureté*

Un haut rendement d'extraction est nécessaire pour la raison évidente de la rentabilité : plus il y a de lithium extrait de la ressource de spodumène, plus il y a d'argent à faire à partir de cette ressource. Le procédé traditionnel à l'acide sulfurique a un rendement limité à 90 %, selon le brevet de 1950 [Ellestad et Leute, 1950], et semblerait être resté le même pour les industries minières modernes qui publient leurs données [Tran et al., 2015].

La consommation de réactif pour le procédé traditionnel est facile à décrire puisque, toujours selon le brevet de 1950, de 30 % à 140 % d'excès d'acide sulfurique est nécessaire pour obtenir le rendement de 90 % mentionné précédemment. La consommation énergétique est plus difficile à décrire puisqu'elle dépend du four utilisé. Néanmoins, le brevet de 1950 rapporte que la réaction d'extraction s'initie aux alentours de 175 °C, mais que le procédé s'opère à 250 °C. L'optimisation de l'efficacité énergétique du procédé nécessiterait donc la diminution de l'écart entre la température d'opération et la température d'initiation.

La haute pureté est capitale pour les fabricants de piles, qui sont les principaux acheteurs de composés de lithium. Comme montré au Tableau 1.1, 44 % des composés de lithium servaient de ressources matérielles à l'industrie des piles en 2013. Plusieurs critères de produit

---

existent pour obtenir une certification « *battery grade* », mais le plus important est la pureté de 99,5 % de l'espèce d'intérêt.

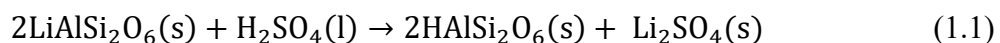
### 1.3.2 Objectifs du projet de recherche

#### *Formulation des objectifs*

La finalité idéale de ce projet serait d'obtenir un rendement de 100 % avec 0 % d'excès à 175 °C dont le produit est pur à 99,5 %. Pour se rapprocher de cet idéal, il importe d'élucider les raisons fondamentales derrière les limitations mentionnées précédemment, ce qui nécessite une compréhension mécanistique de la réaction chimique qui gouverne le procédé. Une très grande attention a été portée au rendement limité et à la nécessité d'un excès stœchiométrique d'acide sulfurique. L'écart entre les températures d'initiation et d'opération est considéré accessoirement pour corroborer ou invalider certaines hypothèses. La pureté du composé final a été ignorée puisqu'elle concerne davantage la troisième étape du procédé qui est la synthèse chimique, étape n'étant pas étudiée par notre groupe de recherche.

#### *Hypothèses de recherche*

L'étape hydrométallurgique consiste principalement en une réaction chimique entre le  $\beta$ -spodumène et l'acide sulfurique :



La limite en rendement pourrait être due à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique de cette réaction; l'excès d'acide sulfurique et l'écart de température favoriseraient la réaction selon le principe de Le Chatelier. Or, ça ne peut être le cas puisqu'il est connu depuis le brevet de 1950 que cette réaction est exothermique. Selon le principe de Le Chatelier, un écart de température défavoriserait la réaction, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

La limite en rendement pourrait être due à une limite en diffusion de l'acide sulfurique dans la matrice minérale du spodumène; les excès d'acide sulfurique et de température favoriseraient la réaction selon un argument de probabilité de rencontre entre les molécules d'acide sulfurique et les atomes de lithium du spodumène. Comme il sera discuté à la section 2.2.2, cette description mécanistique semble être communément acceptée.

---

L'excès d'acide sulfurique pourrait aussi être directement dû à la consommation d'acide sulfurique par les impuretés élémentaires de la matrice de spodumène ou des impuretés minéralogiques du concentré de spodumène. Ainsi, une fois que la majorité du lithium a réagi, les impuretés deviennent majoritaires et réagissent préférentiellement avec l'acide sulfurique empêchant la complétion de l'extraction.

### 1.3.3 Contributions originales

Les impacts hypothétiques des impuretés, qu'elles soient élémentaires ou minéralogiques, sur la consommation de l'acide sulfurique et par conséquent sur le rendement d'extraction n'ont jamais été testés dans la littérature. La quantification exhaustive de l'extraction des impuretés et l'établissement de son lien avec l'extraction du lithium ont été réalisés et publiés pour la première fois grâce à ce projet.

Ce projet a donc été le premier à faire le lien entre le concentré de spodumène utilisé et les résultats d'extraction obtenus contrairement aux autres projets qui s'intéressaient au lien entre ces mêmes résultats d'extraction et les conditions d'opération.

De plus, la technologie employée ou les conditions d'opération lors de la décrépitation peuvent changer la minéralogie du concentré puisque le comportement des impuretés peut y être différent. Ce projet apporte une contribution certaine à l'éclaircissement des critères qui déterminent l'efficacité de la décrépitation, contribution qui par conséquent guide la recherche sur cette étape essentielle du procédé traditionnel à l'acide sulfurique.

Cette approche, qui consiste à relier les résultats d'extraction à la minéralogie du concentré de spodumène, s'inscrit dans une vision moderne où il est faux qu'à chaque gisement corresponde un minerai unique. La réalité est que la teneur du minerai en ses différents composants va changer avec le vieillissement du gisement. Il est alors primordial d'identifier les espèces chimiques qui pourraient nuire à la maximisation du rendement et à la productivité de l'usine.

### 1.3.4 Plan du document

Ce mémoire est divisé en plusieurs chapitres et comprend un article, soumis à une revue scientifique, qui est le corps principal du document et qui expose les principaux résultats qui ont

---



découlé de cette maîtrise. Le chapitre 2 présente l'état de l'art permettant de situer où en étaient les connaissances sur ce sujet de recherche et qui illustre les manques qui ont mené à la question de recherche. Le chapitre 3 couvre des éléments (techniques ou explicatifs) de la méthodologie qui ne sont pas intégrés à l'article présenté au chapitre 4. Celui-ci, en plus de l'article scientifique, comprend la présentation d'expériences supplémentaires toujours en lien avec la question de recherche et fournit des explications plus explicites entre les résultats de l'article et celle-ci.

---



## CHAPITRE 2      ÉTAT DE L'ART

### 2.1 Procédés alternatifs

#### 2.1.1 Procédés brevetés

Au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, plusieurs procédés portant sur l'extraction du lithium à partir du spodumène ont été brevetés. La très grande majorité de ces procédés sont représentés au Tableau 2.1. Tous ces procédés nécessitent une décrépitation du spodumène qui est réalisée à une température avoisinant 1000 °C pour une durée de 0,5 heure, données qui ne sont pas affichées au Tableau 2.1 pour éviter la redondance. Les colonnes de température et durée concernent l'étape de grillage. Les procédés pour lesquels il y a mention « n/a » dans ces colonnes sont des procédés pour lesquels la décrépitation et le grillage sont réalisés en une seule étape.

De tous ces procédés, seuls celui employant l'acide sulfurique ainsi que celui employant un mélange solide de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) ont été utilisés commercialement. Tous les autres ont été écartés pour, l'on présume, des désavantages concernant des réactifs trop coûteux, des installations (ex. : autoclave) supplémentaires, un rendement d'extraction trop bas, une température trop élevée ou une durée d'opération trop longue.

Tableau 2.1 Procédés brevetés portant sur l'extraction du lithium du spodumène

Réactif(s)	Rendement /%	Température /°C	Durée /heures	Référence
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	90	250	« Courte »	[Ellestad et Leute, 1950]
Ca(OH) <sub>2</sub> (aq)	90	100-205	2	[Clifford, 1946]
CaCO <sub>3</sub> (s) + CaSO <sub>4</sub> (s)	85-90	n/a	n/a	[Hayes et al., 1950]
CaO (s)	84-100	700	-	[Adolphe, 1953]
CaCO <sub>3</sub> (s) + CaCl <sub>2</sub> (s) + SiO <sub>2</sub> (s)	90-95	1100-1200	-	[Cunningham, 1953]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (l)	-	150-370	-	[Dwyer, 1957]
KCl (s) + KCl·NaCl (s)	100	n/a	n/a	[Peterson et al., 1959]
NaCOOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98-100	290	0,5-1,5	[Peterson, 1960]
SO <sub>3</sub> (g)	97	335-450	0,25	[Archambault et al., 1962]
NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) + CaO/Ca(OH) <sub>2</sub> (aq)	-	100-200	-	[Chubb, 1963]
NaOH/Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /2Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S (aq)	93	70-130	1-48	[Lemay et al., 1963]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	85-97	450-750	0,16-2	[Archambault et al., 1968]
Cl <sub>2</sub> (g) + CO (g)	90	1000	-	[Dunn et al., 2009]

## 2.1.2 Recherches publiées

Malgré une implantation forte du procédé traditionnel, des chercheurs ont publié d'autres procédés alternatifs depuis la fin des années 1980 qui sont présentés au Tableau 2.2 (la signification des colonnes est la même qu'au Tableau 2.1).

Pour l'instant, aucun de ces nouveaux procédés n'a été utilisé commercialement. Cela peut être dû à des raisons similaires de désavantages de procédé, mais également à une réticence des industries minières de miser sur un procédé qui n'a pas encore connu de mise à l'échelle.

Bien que ces brevets et articles ne concernent pas directement le procédé à l'acide sulfurique, quelques-uns sont conçus dans l'idée d'éviter la limite en diffusion de l'acide sulfurique mentionnée à la section 1.3.2. Aussi, il est intéressant de noter que les rendements obtenus sont similaires et qu'il y a toujours nécessité d'un excès de réactif.

Tableau 2.2 Procédés proposés par la communauté scientifique portant sur l'extraction du lithium du spodumène

Réactif	Rendement /%	Température /°C	Durée /heures	Référence
CaMg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O (s)	87	n/a	n/a	[Medina et al., 1984]
Mg(l)	100	1500	-	[Mast, 1989]
Bactéries (aq)	<10	Ambiante	720	[Rezza et al., 1997]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	94	225	1	[Chen et al., 2011]
HF (aq)	90	75	0,33	[Rosales et al., 2014]
Cl <sub>2</sub> (g)	99	1000	3	[Barbosa et al., 2014]
CaCl <sub>2</sub> (s)	90	900	2	[Barbosa et al., 2015]

## 2.2 Procédé traditionnel

### 2.2.1 Description du procédé

Le premier procédé à extraire efficacement (rendement de 85 % à 90 % à l'époque) le lithium du spodumène a été conçu pendant la décennie des années 1940 jusqu'à l'obtention d'un

brevet en 1950 [Ellestad et Leute, 1950] et d'une mise à l'échelle [Hader et al., 1951] l'année suivante. Avant cela, le lithium était extrait du lépidolite ( $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ ) et de l'amblygonite ( $((Li,Na)AlPO_4(F,OH))$ ) par des procédés de digestion complète du minerai suivie d'une purification laborieuse et couteuse. En plus d'une purification simplifiée, la quantité de réactifs à ajouter est basée sur la teneur stœchiométrique du lithium plutôt que sur la masse du minerai entier. Le procédé traditionnel dans son entièreté est présenté à la Figure 2.1 et les trois grandes étapes le constituant sont décrites au Tableau 2.3 et illustrées à la Figure 2.2, à la Figure 2.3 et à la Figure 2.4.

Tableau 2.3 Grandes étapes du procédé traditionnel

	Étape 1	Étape 2	Étape 3
<b>Nom du traitement</b>	Décrépitation	Grillage acide (inclut lixiviation)	Synthèse (inclut purification)
<b>Phénomène</b>	Conversion	Échange cationique et solubilisation	Précipitation
<b>Réaction chimique</b>	$\alpha \rightarrow \beta$ à 1000 °C	Eq (1.1) suivi de $Li_2SO_4(s) \rightarrow Li_2SO_4(aq)$	$Li_2SO_4(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow Li_2CO_3(s)$

### *Décrépitation*

La première étape se nomme la décrépitation et consiste à réaliser la conversion de l' $\alpha$ -spodumène, phase insensible au grillage acide, en  $\beta$ -spodumène. Cette décrépitation est réalisée à une température supérieure à 1000 °C pour une durée de trente minutes.

### *Grillage acide*

La seconde étape se nomme le grillage acide et consiste à réaliser l'échange cationique du proton de l'acide sulfurique avec le lithium ionique du  $\beta$ -spodumène, résultant en la formation d'un mélange de spodumène grillé et de sulfate de lithium ( $Li_2SO_4$ ). Le grillage acide inclut également la lixiviation qui consiste à solubiliser le sulfate de lithium à l'aide d'une solution aqueuse et de filtrer le spodumène lixivié. Ce grillage acide est réalisé en ajoutant et mélangeant de l'acide sulfurique de concentration supérieure à 93 % m/m (66 °Bé) avec un excès stœchiométrique de 30 % à 140 % au  $\beta$ -spodumène. Le mélange est ensuite chauffé à une température entre 250 °C et 300 °C pour une courte durée. La lixiviation qui s'en suit ne spécifie

pas les propriétés de la solution aqueuse ni la durée d'agitation du mélange réactionnel. La solution de sulfate de lithium est séparée du spodumène grillé par filtration; le spodumène grillé devient alors du spodumène lixivié.

### *Synthèse*

La troisième étape se nomme la synthèse et consiste à réaliser la précipitation du lithium sous forme de carbonate par l'ajout de carbonate de sodium à la solution de sulfate de lithium. Des opérations de purification par filtration sont généralement effectuées sur la solution de lixiviat par la suite.



<sup>1</sup> « Réimprimé avec la permission de {LITHIUM AND ITS COMPOUNDS. Rodney N. Hader, Richard L. Nielsen, and Myron G. Herre, Industrial & Engineering Chemistry 1951 43 (12), 2636-2646, DOI: 10.1021/ie50504a013 }. Copyright {2018} American Chemical Society. »



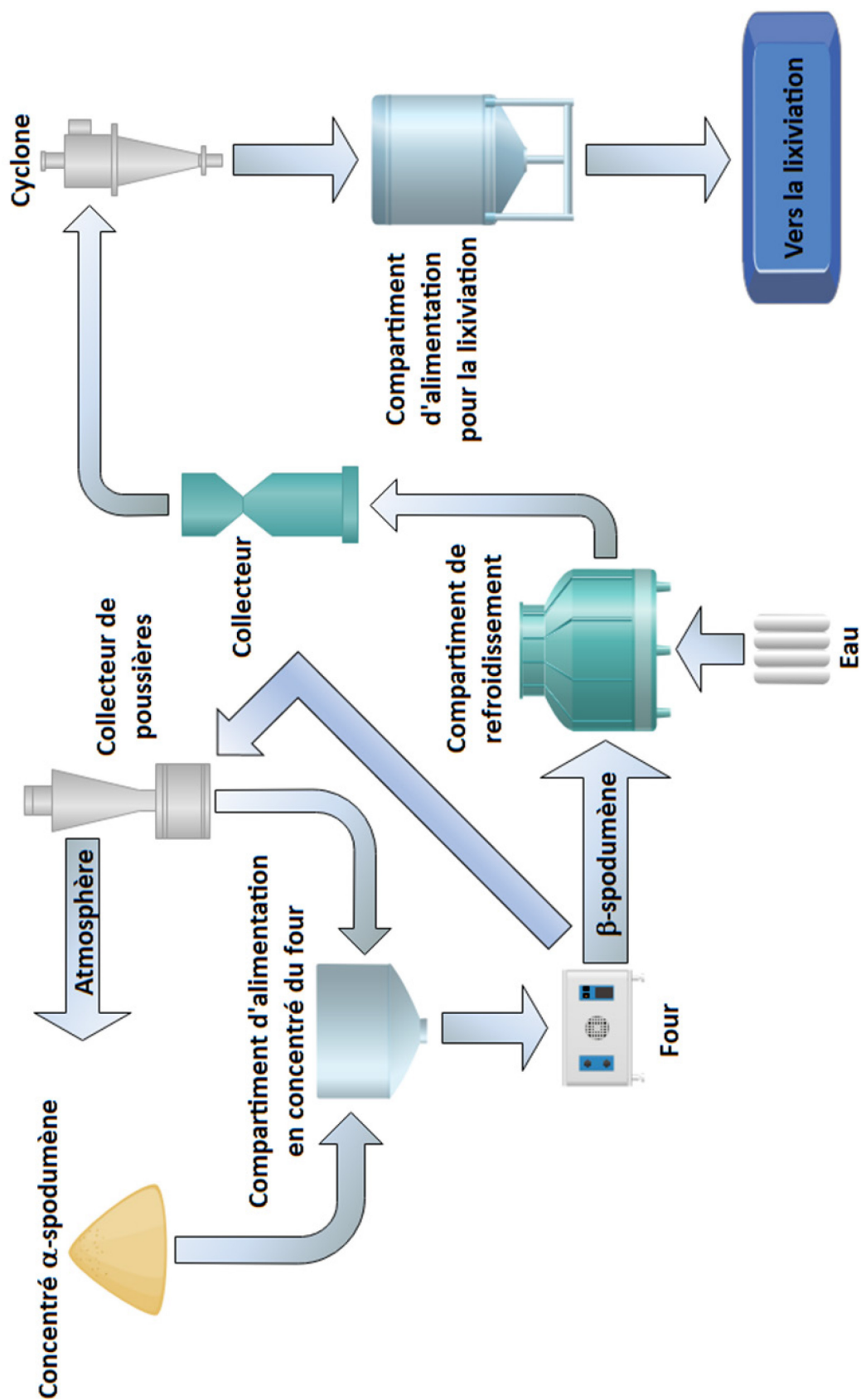


Figure 2.2 Diagramme schématique de l'étape de décrépitation

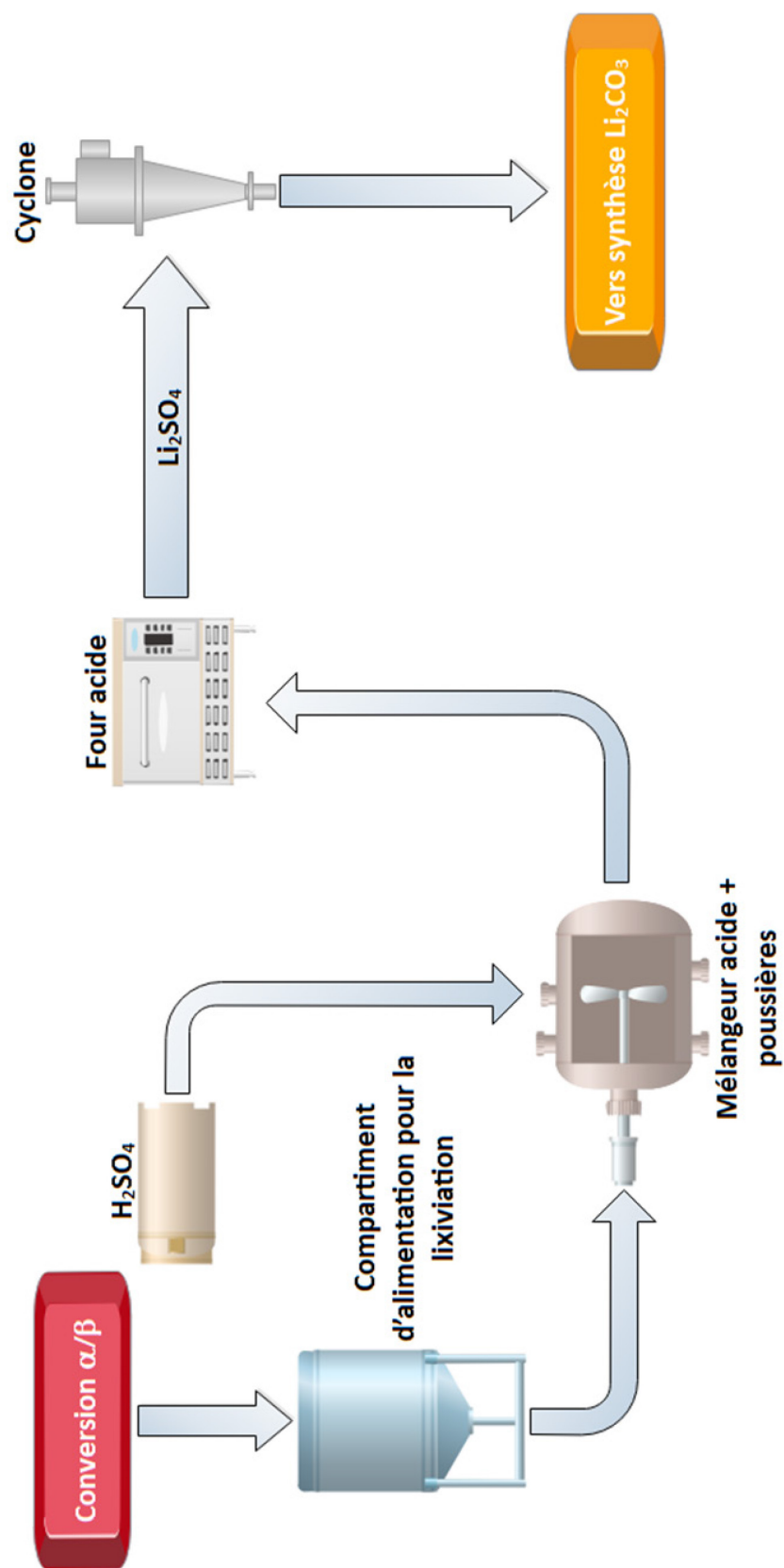


Figure 2.3 Diagramme schématique de l'étape de grillage acide

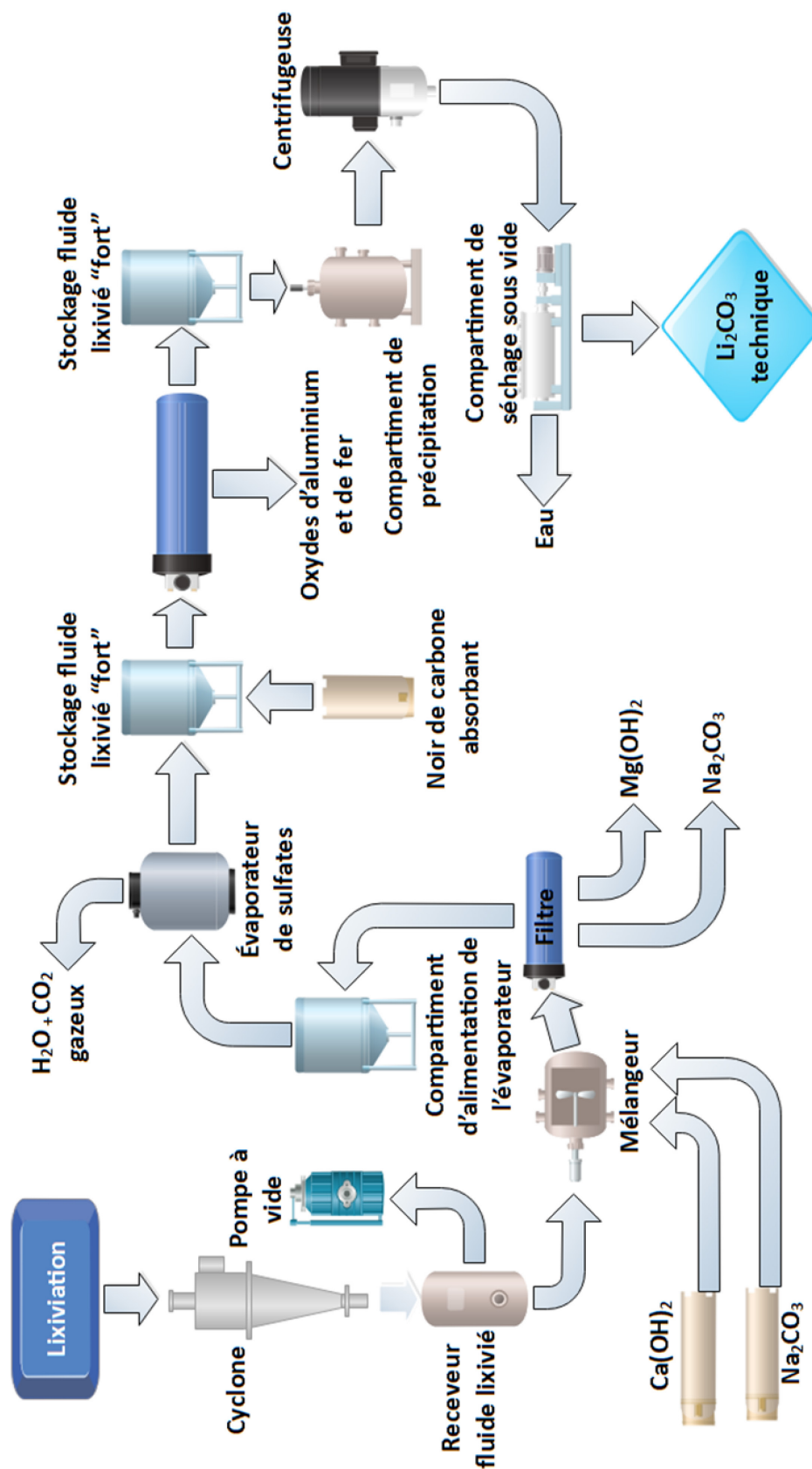


Figure 2.4 Diagramme schématique de l'étape de synthèse

## 2.2.2 Aspects théoriques du procédé

### *Mécanisme de transfert de masse*

Trois observations ont été faites dès le départ [Ellestad et Leute, 1950] supportant un mécanisme de diffusion des ions à travers la matrice de  $\beta$ -spodumène pour permettre l'échange cationique.

- 1) L' $\alpha$ -spodumène est complètement insensible vis-à-vis du grillage acide contrairement au  $\beta$ -spodumène.
- 2) La densité du  $\beta$ -spodumène est significativement inférieure à celle de l' $\alpha$ -spodumène.
- 3) La structure du spodumène lixivié est la même que celle du  $\beta$ -spodumène.

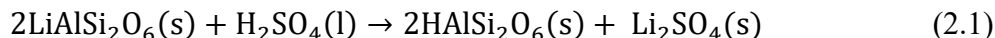
Ainsi, le  $\beta$ -spodumène aurait une structure plus ouverte que celle de l' $\alpha$ -spodumène. Cette structure plus ouverte permettrait la diffusion de petits ions à travers sa matrice minéralogique par un mouvement « pseudo brownien ».

Cette considération a ensuite été fortement corroborée par des cristallographes [Skinner et al., 1960] qui ont affirmé que la structure du  $\beta$ -spodumène comporte bel et bien des canaux « pseudo-zéolitiques » dans lesquels les ions de lithium auraient une grande liberté de mouvement. Effectivement, la portion aluminosilicate du  $\beta$ -spodumène est iso structurale à la kénopside ( $\text{SiO}_2$ ) qui elle-même contient ces canaux. La taille maximale que peut avoir un ion libre dans la matrice de  $\beta$ -spodumène, et donc la nature possible des ions, n'a pas été déterminée par les chercheurs. Les structures de l' $\alpha$ -spodumène (monoclinique) et du  $\beta$ -spodumène (tétragonale) ont été déterminées et sont respectivement illustrées à la Figure 2.5 et à la Figure 2.6.



*Mécanisme de la réaction chimique*

La réaction qui gouverne le grillage acide a été mentionnée à la section 1.3.2, mais mérite d'être rappelée ici :



Dès le départ [Ellestad et Leute, 1950], un dégagement de chaleur important aux alentours de 175 °C a été observé, indiquant que la réaction (2.1) est exothermique. La raison de cette « température d'initiation » serait la formation de bisulfate de lithium ( $\text{LiHSO}_4$ ) comme intermédiaire réactionnel [Archambault et al., 1962, Xiao et al., 1997] puisque celui-ci a un point de fusion aux alentours de 170 °C. Sans cette transition de phase de cet intermédiaire, l'extraction ne pourrait excéder 50 % de rendement. Ainsi, la limite en diffusion de l'acide sulfurique dans la matrice de  $\beta$ -spodumène mènerait à la nécessité d'un excès d'acide, à un rendement d'extraction limite et au besoin d'une température d'opération supérieure à la température d'initiation. Toutes ces contraintes ont été confirmées par une étude d'optimisation de la réaction [Tian et al., 2011].

Pour améliorer la diffusion de l'acide sulfurique à l'interface solide-liquide, il s'agirait d'augmenter considérablement la température d'opération au-delà du point d'ébullition de 290 °C de l'acide sulfurique, ce qui nécessite une enceinte pressurisée et isolée. Cela a été testé [Robinson, 1961], avec une température d'opération allant de 250 °C à 400 °C, et n'a pas montré de rendement supérieur à 96 %. Il se trouve que la diffusion n'est pas significativement améliorée puisque l'acide sulfurique est partiellement vaporisé.

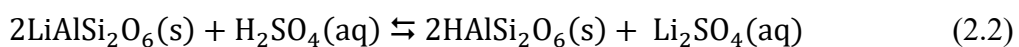
Il a aussi été proposé [Ellestad et Leute, 1950] que l'acide réagit préalablement avec des impuretés contenues dans le  $\beta$ -spodumène. Ces impuretés peuvent être élémentaires (ex. : atome de lithium substitué par un atome de sodium dans la matrice de spodumène) ou minéralogiques (ex. : présence de particules d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) dans le concentré de spodumène). Ceci invaliderait le calcul d'équivalence basé sur une stœchiométrie considérant seulement la teneur en lithium. Alors, un excès d'acide serait nécessaire pour compléter l'extraction, mais ne serait pas suffisant puisqu'il réagirait toujours davantage avec les impuretés à mesure que la teneur en lithium diminue. Cette hypothèse n'a jamais été explorée dans la littérature.

Bien que la réaction semble limitée cinétiquement, cela ne signifie pas que des considérations thermodynamiques soient hors propos, au contraire. En réalité, l'enthalpie

négative de la réaction est sa force motrice [Xiao et al., 1997]. Les propriétés de la solution aqueuse servant à la lixiviation sont en fait capitales :

- 1) Le rendement de 96 %, est stable de 22 °C à 100 °C, en solution acide.
- 2) Le rendement diminue légèrement, de 95 % à 94 %, si la température passe de 22 °C à 100 °C en solution neutre.
- 3) Le rendement diminue grandement, de 94 % à 80 %, si la température passe de 22 °C à 100 °C en solution basique

Ces phénomènes s'expliquent par la réversibilité de la réaction (2.2) qui serait identique à la réaction (2.1) si ce n'était que l'acide sulfurique et le sulfate de lithium se trouvent en phase aqueuse. La réaction directe est favorisée en condition acide alors que la réaction inverse est favorisée en condition basique. Il est même possible de reformer le  $\beta$ -spodumène en ajoutant au spodumène lixivié une solution diluée d'hydroxyde de lithium et en chauffant à 950 °C.



La réversibilité de la réaction (2.2) souligne de façon importante que c'est la « transformation » de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  en  $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$  avec une enthalpie négative qui est la force motrice de la réaction (2.1). Ceci explique également l'importance d'utiliser une solution d'acide sulfurique à son état le plus concentré possible, considération notée aussi pour les réactifs aqueux des autres brevets du Tableau 2.1.

Grâce aux considérations précédentes, il devient évident que l'acide sulfurique est un meilleur candidat pour effectuer un échange cationique avec le  $\beta$ -spodumène que les autres acides forts usuels tels l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) puisque ceux-ci sont toujours en solution aqueuse avec une teneur inférieure comme le montre le Tableau 2.4. De plus, la température d'ébullition et les  $\text{pK}_a$  de l'acide sulfurique lui confèrent également l'avantage. D'ailleurs, l'extraction du lithium du lépidolite (minéral s'apparentant au spodumène) à l'aide de l'acide chlorhydrique a été testée [Nogueira et al., 2014] et les rendements sont clairement inférieurs, entre 5 % et 21 % de différence, à ceux obtenus avec l'acide sulfurique.

Tableau 2.4 Comparaison de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec les autres acides forts

	<b>Teneur /%</b>	<b>T<sub>eb</sub> /°C</b>	<b>pka</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	96	290	-3,0 / 1,9
<b>HCl</b>	37	48	-6,3
<b>HNO<sub>3</sub></b>	70	121	-1,37
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	85	213	2,2/ 7,2/ 12

## 2.3 Retour sur la problématique

### 2.3.1 Regard sur les impuretés

Les brevets comme les articles scientifiques présentent toujours l'extraction des impuretés comme étant un problème, mais aucune étude n'en a fait l'évaluation exhaustive. Tous les articles scientifiques présentent une caractérisation du concentré étudié avant de montrer les résultats d'extraction obtenus, mais aucun ne fait le lien entre la minéralogie du minerai et ces résultats. Dans l'ensemble, les rendements sont toujours de l'ordre de 85 % à 95 % (avec cinq près de 100 %) et nécessitent toujours un excès stœchiométrique important, mais rien n'explique pourquoi un réactif serait meilleur qu'un autre pour réaliser l'échange cationique lors du grillage.

### 2.3.2 Interaction entre la décrépitation et le grillage acide

Tous les procédés alternatifs présentés diffèrent au grillage, mais ont la décrépitation en commun. Pourtant, la décrépitation est tout aussi complexe que le grillage et les différences de rendements pourraient en fait être dues à des différences de manipulation lors de la décrépitation. Malheureusement, on ne peut mesurer l'impact qu'auraient ces différences de manipulation puisque l'importance de la minéralogie du concentré lors du grillage est mal comprise.



## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

La majeure partie de la méthodologie est présentée plus en détail à la section 4.2.2 qui est intégrée à l'article scientifique soumis dans le cadre de ce projet de maîtrise. Pour éviter des redondances, seules les parties de la méthodologie qui ne sont pas abordées à cette section sont décrites ici.

### 3.1 Grillage acide d'un concentré de $\beta$ -spodumène

Pour une description détaillée, voir à la section 4.2.2 : *Acid roasting and leaching of  $\beta$ -spodumene*.

### 3.2 Digestion par micro-ondes d'un concentré de spodumène

Pour une description détaillée, voir à la section 4.2.2. : *Digestion of leached concentrate*.

### 3.3 Analyse chimique

#### 3.3.1 Teneur en lithium du spodumène lixivié par AAS

Pour une description détaillée, voir à la section 4.2.2. : *Lithium analysis*.

#### 3.3.2 Concentration en impuretés de solutions de lixiviat par ICP-MS

Pour une description détaillée, voir à la section 4.2.2. : *Impurity analyses*.

#### 3.3.3 Composition élémentaire d'un concentré de spodumène par XRF

Le concentré de spodumène est placé dans un four Thermo Scientific Thermolyne à 1050 °C pendant une heure puis refroidi. Il est ensuite solubilisé dans un fondant 50:50 de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et  $\text{LiBO}$ . Une masse d'environ 0,7 g de spodumène est mélangée à environ 7 g de fondant et le mélange est fusionné avec un appareil de fusion Claisse The Bee à 1050 °C pendant

18 minutes. Les perles ainsi obtenues sont analysées par spectrométrie de fluorescence des rayons-X (**X-Ray Fluorescence**, ou XRF) afin de déterminer la teneur en aluminium, silicium, sodium, calcium, potassium, magnésium, manganèse et fer (le lithium est quantifié par AAS après digestion du concentré de spodumène) à l'aide du spectromètre PANalytical Axios advanced.

### 3.4 Stratégie expérimentale

#### 3.4.1 Plan d'expériences factoriel et ANOVA

Le plan d'expériences factoriel [Montgomery, 2017] à quatre paramètres et deux conditions par paramètres est sans conteste le cœur de cette recherche. Le plan d'expérience est décrit en détail à la section 4.2.2 : *Experimental strategy*. Dans la présente section, il est question de justifier ce choix méthodologique selon la problématique.

Les conditions idéales pour le grillage acide du spodumène ont été proposées [Ellestad et Leute, 1950], validées [Hader et al., 1951] et finalement confirmées [Tian et al., 2011] grâce à un plan orthogonal. Concernant ce projet, c'était la toute première fois qu'un plan factoriel était réalisé sur le spodumène, sans compter que c'était la première fois que l'agitation mécanique était étudiée. L'idée était d'observer si les conditions optimales pouvaient différer avec un autre concentré (le concentré étudié dans ce dernier article était très différent de celui étudié pour ce projet). Aussi, si des interactions entre les paramètres avaient été observées de façon évidente, cela aurait renforcé l'hypothèse d'une limite en diffusion (ex. : la durée améliore l'effet de l'excès d'acide sulfurique).

En ce qui concerne l'impact des impuretés, une méthodologie plus appropriée pour cette étude aurait été de réaliser un plan d'expérience factoriel où les variables étudiées sont les concentrations en différentes impuretés plutôt que les conditions d'opération. Malheureusement, ce genre de plan d'expériences n'est pas possible puisqu'on ne peut obtenir un concentré sans impureté minéralogique (ex : quartz, albite mélangé au concentré) ou sans impuretés élémentaires (ex. : Na ou K substitue Li dans le spodumène). Alors, on a cherché à comparer les résultats d'analyse de variance (*ANalysis Of VAriance*, ou ANOVA) des impuretés

---

par rapport à ceux de l'ANOVA du lithium, à savoir si les paramètres opératoires ayant un impact sur l'extraction du lithium avaient aussi un impact sur l'extraction des impuretés.

### 3.4.2 PCA des résultats d'extraction des impuretés

Comme l'extraction des impuretés s'est montrée essentiellement indépendante des conditions d'opération, l'analyse en composantes principales [Wold et al., 1987] (*Principal Component Analysis*, ou PCA) a été considérée a posteriori pour renforcer cette interprétation.



# CHAPITRE 4 ANALYSES ET RÉSULTATS

## 4.1 Avant-propos

### **Auteurs et affiliation :**

Francis Lajoie-Leroux : étudiant à la maîtrise, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique.

Colin Dessemond : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique.

Gervais Soucy : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique.

Nicolas Laroche : ingénieur en optimisation de procédés électrochimiques, Nemaska Lithium.

Jean-François Magnan : directeur technique, Nemaska Lithium.

**Date de soumission :** 12 mars 2018

**Date d'acceptation :** 9 septembre 2018

**Revue :** Minerals Engineering

**Titre français :** Impact des impuretés sur l'extraction du lithium du  $\beta$ -spodumène à l'aide du procédé à l'acide sulfurique

### **Contribution au document :**

Cet article constitue le corps principal de ce mémoire et répond directement à la problématique définie en introduction. L'auteur principal et l'auteur de correspondance de l'article sont respectivement l'auteur et le directeur de recherche de ce mémoire. L'article a été rédigé entièrement par l'auteur de ce mémoire et les expériences présentées ont toutes été réalisées par celui-ci. Les autres auteurs ont joué le rôle de conseillers lors de l'élaboration de la méthodologie et ont participé à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la correction de l'article.

**Résumé français :**

Le grillage acide pour l'extraction du lithium d'un concentré de  $\beta$ -spodumène a été le procédé traditionnel depuis le milieu du 20<sup>e</sup> siècle (Ellestad and Leute, 1950) et est celui qui est favorisé par les nouveaux producteurs grâce à sa viabilité économique et à la haute pureté de son produit, propriété essentielle pour l'industrie des batteries lithium-ion en expansion. Cependant, très peu d'études ont tenté de déterminer les causes fondamentales expliquant le rendement en lithium limité à 90 % et la nécessité d'un excès stœchiométrique de  $H_2SO_4$  de 30 %. Dans cette étude, le grillage acide du lithium du  $\beta$ -spodumène est effectué dans un four tubulaire, suivi par la lixiviation du lithium, afin de réaliser un plan d'expériences factoriel portant sur l'excès de  $H_2SO_4$  (30 % vs 20 %), la température de grillage (250 °C vs 225 °C), la durée du grillage (30 min vs 5 min) et l'agitation mécanique amplifiée par l'usage de 35 billes d'alumine de 6,35 mm de diamètre. Une analyse de variance a été faite sur le rendement en lithium et sur les rendements de chacune des impuretés ainsi qu'une analyse en composantes principales sur les rendements des impuretés. Ces analyses statistiques ont montré la dépendance et l'indépendance respectivement des extractions du lithium et des impuretés par rapport aux conditions d'opération. Les rendements des impuretés (Al, Na, Fe, Ca, Mn et K) étaient très faibles avec un total de 0.5 % at/at du concentré de spodumène étant lixivié. L'excès de  $H_2SO_4$ , la température, la durée et l'agitation mécanique améliorent respectivement le rendement en lithium de 0,8 %, 0,0 %, 1,0 % et 0,3 %. La consommation de  $H_2SO_4$  par les impuretés est estimée être entre 7 % et 13 %. Ces observations mènent à rejeter, au moins pour les concentrés à faibles concentrations en impuretés, l'hypothèse d'une consommation de l'acide sulfurique par les impuretés comme étant la raison pour la nécessité d'un excès de 30 %. Néanmoins, il a été démontré que le rendement en lithium diminue avec la teneur en impureté. Il est proposé que le rendement en lithium est limité à cause d'un recouvrement par les impuretés de quelques particules de  $\beta$ -spodumène.

---

## 4.2 Article scientifique

### **Impact of the impurities on lithium extraction from $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process**

Francis Lajoie-Leroux<sup>a</sup>, Colin Dessemond<sup>a</sup>, Gervais Soucy<sup>a\*</sup>, Nicolas Laroche<sup>b</sup>, Jean-François Magnan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Université de Sherbrooke, 2500, boul. de l'Université, Sherbrooke (Québec) Canada*

<sup>b</sup> *Nemaska Lithium*

\* *Corresponding author. Email address: Gervais.Soucy@USherbrooke.ca (G. Soucy)*

#### HIGHLIGHTS

- Inclusion of  $\beta$ -spodumene particles into impurities reduce Li yield by 2.0 %
- Impurity leaching is evaluated to be approximately 0.5 at% of spodumene concentrate
- Estimation of sulfuric acid consumption by impurities is approximately 4 % to 6 %
- Sulfuric acid excess and duration are the most important parameters for Li leaching
- Impact of mechanical stirring is real and could improve lithium recovery by 0.3 %

#### ABSTRACT

The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> roasting for the lithium extraction from  $\beta$ -spodumene concentrate has been the traditional process since the middle of the twentieth century (Ellestad and Leute, 1950) and is the preferred one for new producers due to its economic viability and high purity product to supply the growing lithium-ion batteries market. Unfortunately, very few studies have tried to determine the fundamental causes for lithium yield being limited to 90 % and the need for more than 30 % stoichiometric excess of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Acid roasting of  $\beta$ -spodumene was carried out in a rotary kiln followed by lithium leaching to complete a factorial design of experiments studying H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stoichiometric excess (30 % vs 20 %), roasting temperature (250 °C vs 225 °C), roasting duration (30 min vs 5 min) and mechanical stirring amplified by the use of 35 alumina beads of 6.35 mm diameter. An analysis of variance was made on lithium and impurity leaching and a principal component analysis on impurity leaching. These statistical analyses showed the dependence and independence respectively of lithium and impurity extraction on operating parameters. The yields of impurities (Al, Na, Fe, Ca, Mn and K) were quite low with a total of 0.5 at% of the spodumene concentrate being leached. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess, temperature, duration and mechanical stirring respectively improve the lithium recovery by 0.8 %, 0.0 %, 1.0 % and 0.3 %. Residual H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess was estimated to be 7 % to 13 %. These observations contradict, at least

for low impurity concentrates, the hypothesis that sulfuric acid consumption by impurities is a reason for the need of stoichiometric excess as high as 30 %. Nonetheless, it was demonstrated that lithium extraction decreases with the impurity content in the feed material. This suggests that lithium recovery may be limited by the impurity coating of some  $\beta$ -spodumene particles.

KEYWORDS:

$\beta$ -spodumene  
Acid roasting  
Lithium extraction  
Impurity leaching  
Factorial design experiments  
Inclusion into impurities



#### 4.2.1 Introduction

Computers and mobile phones have an increasing significance in the lives of many people and workers in industrialized countries and will continue to do so for many years to come. Vehicles of all kinds as well have an important place and there is a growing desire to replace them by hybrids and even fully electric ones. This has led to a compound annual growth rate (CAGR) of 22,8 % for lithium batteries (LiBs) for the 10-year period of 2003 to 2013 and an overall CAGR of 7,8 % for lithium compounds for the same period [Christmann et al., 2015]. The CAGR foresight for lithium carbonate and lithium hydroxide, both raw material for the production of LiBs, are respectively of 10,0 % and 14,5 % for the 14-year period of 2011 to 2025 [Christmann et al., 2015].

Brines have been the main source of material for the production of lithium for the last two decades due to lower production costs compared to other resources. However, the growing lithium demand has led hard rock mineral sources to regain market shares for the past few years, so that they accounted for half of the world's lithium supply [Christmann et al., 2015].

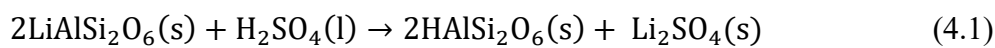
The spodumene is the most common lithium rich mineral and has been commercially mined for lithium extraction since the middle of the twentieth century [Tran et Luong, 2015]. Sulfuric acid roasting permits 90 % lithium recovery with 30 % to 140 % stoichiometric excess of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Ellestad et Leute, 1950, Hader et al., 1951]. There are several other potential processes mentioned in an advance review article [Choubey et al., 2016] using different reagents such as  $\text{CaO}$  [Adolphe, 1953],  $\text{SO}_3$  [Archambault et al., 1962],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [Archambault et Olivier, 1968],  $\text{HF}$  [Rosales et al., 2014],  $\text{Cl}_2$  [Barbosa et al., 2014] or  $\text{CaCl}_2$  [Barbosa et al., 2015]. There are also other processes using a  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaCO}_3$  mixture [Hayes et al., 1950], a  $\text{NaOH}$  and  $\text{Ca(OH)}_2$  mixture [Chubb, 1963], molten  $\text{Mg}$  [Mast, 1989] or bacteria [Rezza et al., 1997]. Some of these processes can have a better lithium recovery than the traditional  $\text{H}_2\text{SO}_4$  process but always with a demerit such as a lesser purity [Mast, 1989] which is critical in the LiBs market, the use of corrosive resistant equipment [Rosales et al., 2014, Barbosa et al., 2014, Barbosa et al., 2015] or high-energy consumption [Archambault et al., 1962, Archambault et Olivier, 1968] that explains why the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  process is still preferred commercially.

Nevertheless, even though there have been considerable studies on alternative processes to extract lithium from spodumene, there have been very few attempts to improve the traditional process or to understand the causes behind its limitations. Approximate favoured conditions of

---

40 % stoichiometric excess of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250 °C roasting temperature and 30 min roasting duration have been determined by an orthogonal design of experiments [Tian et al., 2011] and a mechanism for Eq. (4.1) has been proposed [Xiao et al., 1997].

One suspected cause for an incomplete recovery of lithium or for a need of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  excess has long been thought to be the consumption of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by elemental impurities thus making  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration lower than stoichiometric equivalency [Ellestad et Leute, 1950]. Another suspected cause is that Eq (4.1) is a diffusion-limited reaction and needs a greater  $\text{H}_2\text{SO}_4$  availability to drive itself near completion in a reasonable duration [Ellestad et Leute, 1950]. We have used a factorial design of experiments (FDE) to study  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stoichiometric excess, roasting temperature, roasting duration and mechanical stirring. An analysis of variance (ANOVA) of lithium and impurity leaching were performed. Also a principal component analysis (PCA) of leached impurities was made. Moreover, the residual  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrations were measured. Finally, lithium extraction losses were correlated with impurity content confirming an interaction between impurities and  $\beta$ -spodumene preventing the reaction in Eq. (4.1) going to completion.



#### 4.2.2 Material and methods

##### *Acid roasting and leaching of $\beta$ -spodumene*

Acid roasting and leaching of lithium sulfate from the roasted concentrate were carried out on a sample of  $\beta$ -spodumene with the elemental composition shown in Tableau 4.1. The lithium content was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) with PerkinElmer AAnalyst 200 AA spectrometer and the other elements contents were determined by X-ray fluorescence (XRF) with a PANalytical Axios advanced spectrometer. These combined techniques characterize between 99,7 wt% and 100.0 wt% of the concentrate sample typical of the commercial which permit to calculate at% from wt%.

Tableau 4.1 Elemental composition of  $\beta$ -spodumene concentrate

	wt %	$\pm$	at %	$\pm$
Si	31.3	0.2	21.3	0.1
Al	12.3	0.4	8.7	0.3
Li	2.75	0.02	7.57	0.06
Na	0.63	0.05	0.52	0.04
K	0.35	0.01	0.171	0.005
Mg	0.05	0.01	0.04	0.01
Ca	0.17	0.01	0.081	0.005
Fe	0.97	0.01	0.332	0.003
Mn	0.19	0.01	0.066	0.003

Approximately 30 g of concentrate ( $C_{Li}=2,75$  wt%) was weighted with a Mettler Toledo New Classic MF balance. Then, a precisely accurate mass of  $H_2SO_4$  ( $C=96,2$  wt%), calculated with Eq. (4.2) in which the  $\%_{excess}$  is the desired stoichiometric excess, was added to the concentrate and stirred manually with a polytetrafluoroethylene stick so that the concentrate is properly impregnated by the acid. To ensure homogeneity of the reaction mixture, manual stirring was maintained a little longer after visual uniformity.

$$m_{acid} = m_{\beta-spod}(100\% + \%_{excess}) * \frac{M_{acid}}{2M_{Li}} * \frac{C_{Li}}{C_{acid}} \quad (4.2)$$

Depending on the assay, the reaction mixture was then heated in a rotary kiln (2.5 cm diameter), a Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnace in Figure 4.1, to 225 °C or 250 °C for 5 min or 30 min (Tableau 4.2) with the starting time set on the moment the concentrate attained the desired temperature. Heating from 175 °C (the temperature at which Eq. (1) is believed to begin) to 225 °C or 250 °C takes 3 minutes and cooling back to 175 °C takes 5 minutes. After acid roasting and cooling to room temperature, 40 mL of water was added to the roasted concentrate and magnetically stirred for 30 min so the  $Li_2SO_4$  was leached from the concentrate and completely solubilized in water. The leached  $Li_2SO_4$  solution was separated from the roasted concentrate by filtration, using a buchner funnel and a 2,5  $\mu m$  pore filter paper, and the roasted concentrate was washed three times with 25 mL of water. Leaching and washing solutions were collected in a 1000 ml volumetric flask. The leached residue dried overnight at 105 °C.



Figure 4.1 Rotary kiln used to roast the spodumene concentrate with a thermocouple inserted to read temperature

#### *Digestion of leached concentrate*

Approximately 250 mg of the leached concentrate was weighted with a Mettler Toledo XA204 DeltaRange balance to which 3 mL HCl, 4 mL HF and 1 mL HNO<sub>3</sub> were added. The reaction mixture was placed into a CEM Mars 6 microwave digestion system with a 20 min ramp to 200 °C and a 20 min holding duration. The leached concentrate was totally solubilized by this process. Then 50 mL of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution (C=4,5 % m/v) were added to the digested concentrate solution with a 15 min ramp to 170 °C and a 15 min holding duration. This last step is for neutralizing the HF species.

## *Chemical analyses*

### Lithium analysis

The elemental lithium contained in the digested concentrate solution was analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS) using a PerkinElmer AAnalyst 200 AA spectrometer. Lithium absorption ray is known to have a wavelength of 670.8 nm. The usual known spectral interferences [Fishman et al., 1966] are  $\text{Na}^+$  (above 1000 mg/L),  $\text{K}^+$  (above 100 mg/L),  $\text{Mg}^{2+}$  (above 200 mg/L),  $\text{Ca}^{2+}$  (above 200 mg/L),  $\text{Cl}^-$  (above 1000 mg/L),  $\text{SO}_4^{2-}$  (above 2000 mg/L),  $\text{NO}_3^-$  (above 100 mg/L) and  $\text{Sr}^{2+}$  (above 5 mg/L). All these chemical species were below these specified concentrations in the digested concentrate solution.

For better accuracy, when evaluating the efficiency of the process, lithium content was measured in the leached concentrate residue instead of the leached solution. That way, small differences in extraction would not be lost into the instrumental uncertainty of the spectrometer.

### Impurity analyses

The undesired species leached from the concentrate were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with both a PerkinElmer Elan DRC II and a Thermo Scientific Fischer Xseries II spectrometers. There was good reproducibility of the results for most elements between one spectrometer and the other. Nonetheless, results of Al, Fe, Na, Mn and K reported here are from the PerkinElmer Elan DRC II and results of Ca are from the Thermo Scientific Fischer Xseries II. The reason for this is that due to mass interferences of  $\text{Ar}^{40}$  from the torch with  $\text{Ca}^{40}$  and  $\text{Fe}^{56}$  with  $\text{CaO}^{56}$ , Ca analysis was impossible with the PerkinElmer Elan DRC II. The use of a collision cell technology with kinetic energy discrimination (CCT) assembled with the Thermo Scientific Fischer Xseries II enabled us to analyze Ca. However the CCT is greatly affected by residual organic components (coming from filter papers) and the quality control criteria of  $(100 \pm 20) \%$  recovery of the internal standard (IS) was not met throughout the analysis. This is why results for Al, Fe, Na, Mn and K reported here come from the PerkinElmer Elan DRC II instead of the Thermo Scientific Fischer Xseries II.

---

### Residual sulfuric acid

The residual  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remaining in the leached solution was measured with an Oakton pH 700 pH-meter. The leached solution was previously 100-fold diluted so that pH was significantly higher than  $\text{pK}_a=1.9$  of hydrogen sulfate. This insured a dissociation degree for hydrogen sulfate into sulfate and hydronium higher than 0.98 for all diluted leached solution.

### Mineralogical composition

XRD characterization was completed with a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer. The data were collected with a PIXcel<sup>1D</sup> detector. The diffraction pattern was gathered from  $5^\circ$  to  $70^\circ$  at a  $2\theta$  angle with the  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The chemical compositions of the samples discussed in this article were obtained with a Rietveld quantification method performed on XRD results. XRD analyses of different size fractions of the  $\beta$ -spodumene concentrate lead to the detection of the following compounds:  $\beta$ -spodumene ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ),  $\alpha$ -spodumene ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), virgilite ( $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_3\text{-xO}_6$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ), microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), muscovite-2M1 ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). The Rietveld refinements were obtained with the software MDI Jade 2010. Figure 4.2 provides an example of the Rietveld refinement processed on XRD data from a sample of  $\beta$ -spodumene concentrate. This example shows our purest sample. The Rietveld refinement (dotted blue line) was added over the XRD pattern (bold black line) and the difference between those makes the difference plot (thin red line).

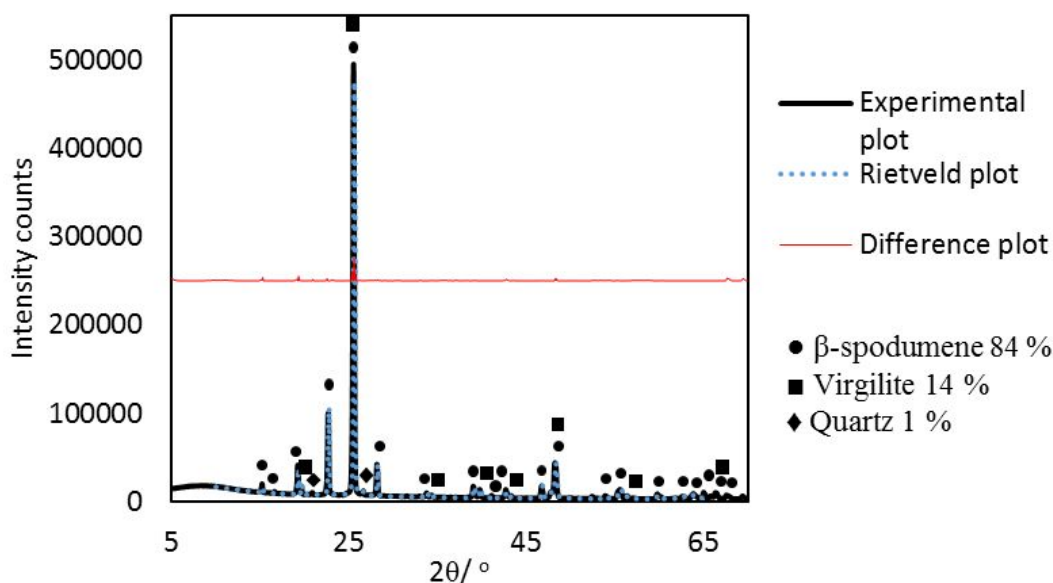


Figure 4.2 Rietveld refinement processed on XRD data of a  $\beta$ -spodumene sample

*Experimental strategy*

## Factorial design of experiment

The influence of four operating parameters on the lithium extraction was investigated by means of a factorial design of experiments (FDE) with two levels for each parameters. The first parameter was stoichiometric excess of sulfuric acid at 20 % and 30 % and controlled by the experimenter by use of the scale. The second parameter was temperature at 225 °C and 250 °C controlled by the oven and measured by a thermocouple inserted into the concentrate. The third parameter was duration at 5 min and 30 min with the starting time set on the moment the concentrate was at the desired temperature. The fourth parameter was the mechanical stirring that was always present due to the use of a rotary kiln but was amplified by 35 alumina beads of Ø 6,35 mm. The ideal number of beads added was determined with preliminary experiences where no aggregation was observed at the end of the acid roasting. The entire FDE is shown in Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Factorial design of experiment

Test name	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Excess /% ± 1	Temperature /°C ± 4	Duration /min ± 0,1	Number of beads
ABCD	31	252	30,0	35
ABCd	31	251	30,0	0
ABcD	31	251	5,0	35
ABcd	31	253	5,0	0
AbCD	31	225	30,0	35
AbCd	31	224	30,0	0
AbcD	31	224	5,0	35
Abcd	31	223	5,0	0
aBCD	21	250	30,0	35
aBCd	21	250	30,0	0
aBcD	21	249	5,0	35
aBcd	21	250	5,0	0
abCD	21	225	30,0	35
abCd	21	225	30,0	0
abcD	21	223	5,0	35
abcd	21	224	5,0	0

The analysis of variance (ANOVA) was performed on Li yields, which are calculated with Eq. (4.3). Tests are labelled with capital letters for high conditions and lowercase letters

for low conditions. Each parameter is assigned a letter: A,a=acid; B,b=temperature; C,c=duration, D,d=numbers of beads..

$$Li\ extraction\ \% = \left(1 - \frac{Li\ wt\% \text{ in leached concentrate}}{Li\ wt\% \text{ in initial concentrate}}\right) * 100\ \% \quad (4.3)$$

The experimental error is defined by the measurement method and not the repeatability of the tests. Previous tests showed that it was not possible to statistically discriminate different measure results from results between a test and its duplicate. That is because digestion of a 0.250 g sample of residue has a bigger error than roasting approximately 30 g of concentrate.

### Principal component analysis

A principal component analysis (PCA) was performed on the extraction results of the impurities. The idea was to see if results of impurity leaching could be interpreted in terms of varying concentrations of impurities or varying diversity of impurities.

### Correlation between lithium extraction and impurity content

The concentrate studied has lower lithium content and higher impurity content depending on particle size due to heat treatment (a prior step necessary to make  $\beta$ -spodumene from  $\alpha$ -spodumene) which causes the breaking of  $\beta$ -spodumene particles. The concentrate and leached concentrate were separated in five different particle size fractions ( $d < 63\ \mu\text{m}$ ,  $63\ \mu\text{m} < d < 150\ \mu\text{m}$ ,  $150\ \mu\text{m} < d < 212\ \mu\text{m}$ ,  $212\ \mu\text{m} < d < 425\ \mu\text{m}$  and  $425\ \mu\text{m} < d$ ) and lithium content was determined for each fraction by AAS. The lithium extraction for each fraction was then calculated. XRD analyses were performed on the concentrate to confirm the impact of impurities and digital microscope imagery with a Keyence VHX-5000 to understand how  $\beta$ -spodumene and impurities could interact.



### 4.2.3 Results and Discussion

#### *Lithium leaching*

##### Lithium experimental results

As specified in section 2.4.1, the best indicator of the efficiency of the process is the residual lithium content remaining in the leached residue. The lower the residual lithium content, higher the efficiency of the process. In Tableau 4.3 the lithium content in the leached residue is shown in weight percentage and also in extraction percentage calculated with Eq 4.3. Clearly, the process is better when 30 % of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stoichiometric excess is introduced instead of 20 %.

Tableau 4.3 Lithium amount of the leached residue

Passing order	Test name	Conditions (% <sub>excess</sub> , °C, min, #)	Residual Li / wt % ± 0.005	Li extrction / % ± 0.1
1 <sup>st</sup>	ABCD	30, 250, 30, 35	0,081	97,1
8 <sup>th</sup>	ABCd	30, 250, 30, 0	0,082	97,0
11 <sup>th</sup>	ABcD	30, 250, 5, 35	0,084	97,0
15 <sup>th</sup>	ABcd	30, 250, 5, 0	0,112	95,9
13 <sup>th</sup>	AbCD	30, 225, 30, 35	0,080	97,1
12 <sup>th</sup>	AbCd	30, 225, 30, 0	0,087	96,8
7 <sup>th</sup>	AbcD	30, 225, 5, 35	0,144	94,8
4 <sup>th</sup>	Abcd	30, 225, 5, 0	0,132	95,2
3 <sup>rd</sup>	aBCD	20, 250, 30, 35	0,121	95,6
14 <sup>th</sup>	aBCd	20, 250, 30, 0	0,095	96,6
5 <sup>th</sup>	aBcD	20, 250, 5, 35	0,126	95,4
2 <sup>nd</sup>	aBcd	20, 250, 5, 0	0,155	94,4
16 <sup>th</sup>	abCD	20, 225, 30, 35	0,098	96,4
6 <sup>th</sup>	abCd	20, 225, 30, 0	0,127	95,4
9 <sup>th</sup>	abcD	20, 225, 5, 35	0,147	94,7
10 <sup>th</sup>	abcd	20, 225, 5, 0	0,155	94,4

Tests aBCd and abCD with lithium extraction of respectively 96,6 % and 96,4 % are obviously more efficient than the other tests with 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stoichiometric excess averaging 95,1 % extraction, showing the importance of roast duration. Similarly, tests ABcd, AbcD, Abcd with lithium extraction of respectively 95,9 %, 94,8 % and 95,2 % are less efficient than other tests with 30 % of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stoichiometric excess averaging 97,0 % extraction, due to the shorter roast duration. This is further supported by the ANOVA of FDE.

## ANOVA of lithium extraction

The ANOVA truth table (Tableau 4.4) shows that every operating parameters is significant with a level of confidence of 95 %. A positive coefficient means an improvement in process efficiency.

Tableau 4.4 Partial ANOVA truth table for lithium

Parameters	F-value	Probability /%	Coefficient
Model	49,86	<0,01	n/a
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> excess (A)	114,17	<0,01	+0,56
Temperature (B)	15,04	0,04	+0,20
Duration (C)	121,03	<0,01	+0,58
Stir (D)	17,60	0,01	+0,22
CD interaction	15,04	0,04	-0,20
BCD interaction	16,29	0,02	-0,21

The values of the operating parameters coefficient indicate that H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess and duration are on the same order of influence and that temperature and mechanical stirring are of less importance. Hence, to attain a maximum lithium recovery, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stoichiometric excess needs to be at least 30 % as duration needs to be at least 30 min. The roasting temperature does not need to be as high as 250 °C and mechanical stirring might help as test AbCD shows a lithium extraction of 97,1 % compared to 96,8 % for test AbCd. Depending on the mixing method in an industrialized process, the gain in recovery by improving mechanical stirring may not surpass the cost of energy. Comparing tests Abcd, aBcd, abCd and abcD with abcd shows that H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess, temperature, duration and mechanical stirring respectively increase the extraction yield by 0,8 %, 0,0 %, 1,0 % and 0,3 % though that analysis does not consider interacting parameters. Those interaction parameters all have a negative coefficient of small value. The most likely interpretation of the negative sign is that the yield is near its maximum, so the effects of the parameters cannot be summed up to one another. For example, test ABcD is near the maximal yield so having the duration of 30 min instead of 5 min would only increase the yield 0,1 % at best instead of 1,0 %. This hypothesis was confirmed by realizing another test that is not in the FDE: roasting the concentrate with 150 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess, 290 °C roasting time and 60 min duration that showed a lithium yield of 98,0 %. Considering this, it is safe to assume that the lithium extraction cannot be significantly higher than 97 % but the process can be optimized to attain this maximum yield with lower energy consumption with these conditions: 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> excess, 225 °C, 30 min and amplified mechanical stirring.

*Impurity leaching*

## Impurities experimental results

Impurity extraction was investigated by analyzing the leached solutions. As it can be seen in Tableau 4.5, the yield for most elements are quite low compared to the yield percentage of lithium that ranges from 94,4 % to 97,1 %. Converting these values in wt% indicates that approximately 0,9 % (lithium excluded) of the initial bulk is extracted. Converting them in at% indicates that approximately 0,54 % of the initial bulk is extracted. Having low yield extraction results for most of the impurities confirms Eq. (4.1) is quite selective.

Tableau 4.5 Leaching of impurities

Test name	Al / yield % ±0.1	Fe / yield % ±0.3	Na / yield % ±0.1	Ca / yield % ±0.3	Mn / yield % ±0.05	K / yield % ±0.03
ABCD	4,6	21,8	16,8	67,1	5,51	3,91
ABCd	4,3	18,8	20,8	44,1	5,34	2,86
ABcD	4,0	21,5	17,8	44,1	6,94	2,89
ABcd	3,7	20,3	17,8	43,5	6,40	2,89
AbCD	4,3	22,4	18,6	51,2	7,77	3,37
AbCd	2,7	17,0	15,9	40,6	4,97	1,94
AbcD	4,6	21,6	17,3	49,4	5,86	2,86
Abcd	4,3	20,1	14,3	48,2	5,37	2,86
aBCD	3,9	18,2	14,9	44,7	4,91	3,31
aBCd	3,9	20,7	18,4	43,5	6,74	2,94
aBcD	4,1	20,2	17,6	47,6	5,00	3,17
aBcd	4,2	19,4	19,0	41,8	5,20	3,00
abCD	2,8	17,4	16,3	33,5	4,77	1,34
abCd	4,3	18,8	18,3	42,4	5,14	2,86
abcD	4,0	20,4	17,9	44,1	5,83	2,51
abcd	3,9	20,4	16,8	38,2	5,80	2,26

## ANOVA and PCA of impurity leaching

To further confirm that none of the impurities react the same way as lithium, an ANOVA was done as can be seen in Tableau 4.6. Understanding impurity leaching is not as simple as lithium extraction. For a given impurity, one of the operating parameters can have an impact while others do not. For a given operating parameter, the leaching of one elemental impurity could be affected while the leaching of other impurities is not. Also, the extraction of two impurities, Na and Ca, are completely independent of the operating parameters (with probability

of 24 % or higher). Overall, for the twenty-four relations between impurities and parameters, only six of them are significant.

Tableau 4.6 Probability and coefficient from ANOVA of impurity leaching

Parameters	Al		Fe		K		Mn	
	p/ %	Coeff	p/ %	Coeff	p/ %	Coeff	p/ %	Coeff
A			<b>0,9</b>	<b>0,004</b>	<b>5</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,5</b>	<b>0,001</b>
B					<b>&lt;0,01</b>	<b>+0,001</b>		
C	<b>1</b>	<b>-0,018</b>	<b>0,5</b>	<b>-0,005</b>				
D			<b>0,7</b>	<b>0,004</b>				
AD	<b>0,01</b>	<b>0,30</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,009</b>			<b>0,03</b>	<b>0,001</b>
BC	<b>0,7</b>	<b>0,02</b>						

The PCA of the impurity leaching is shown in Figure 4.3 with its Pearson matrix in Tableau 4.7. The Pearson matrix shows a lot of impurity extraction is correlated between them and having that in mind helps to comprehend the meaning of the biplots.

Tableau 4.7 Pearson matrix of the PCA

Variables	Al	Fe	Na	Ca	Mn	K
Al	<b>1</b>	<b>0,690</b>		<b>0,635</b>		<b>0,796</b>
Fe	<b>0,690</b>	<b>1</b>		<b>0,620</b>	<b>0,755</b>	<b>0,613</b>
Na			<b>1</b>			
Ca	<b>0,635</b>	<b>0,620</b>		<b>1</b>		<b>0,816</b>
Mn		<b>0,755</b>			<b>1</b>	
K	<b>0,796</b>	<b>0,613</b>		<b>0,816</b>		<b>1</b>

With so many elements (Al, Fe, Ca, Mn and K) correlated and Na completely independent, it is obvious that the principal axis will represent Al, Fe, Ca, Mn and K, as the second axis will represent Na. An easier way to see this is to imagine the X-axis as the amount of impurities and the Y-axis as the diversity between them. If every test results hold to the X-axis then the tests would distinguish themselves by how much impurity were extracted. If they hold to the Y-axis, this would mean the tests distinguish themselves by which impurities are major and which are minor. A look at Figure 4.3 is enough to see that none of these descriptions is suitable for this case. This means the whole picture is a little bit more complicated. In reality there are two tests (AbCd and abCD) where the extraction of every impurity is really low and two (ABCD and AbCD) where the extraction of most impurities were high with a little bit of variability in their nature. However, most tests cannot be distinguished between them with this kind of analysis. Moreover, there are no subgroups with operating parameters in common and

similar tests (ABCD and ABCd for example) are not so near each other. There is no interpretation left than to acknowledge that impurities are independent of operating parameters.

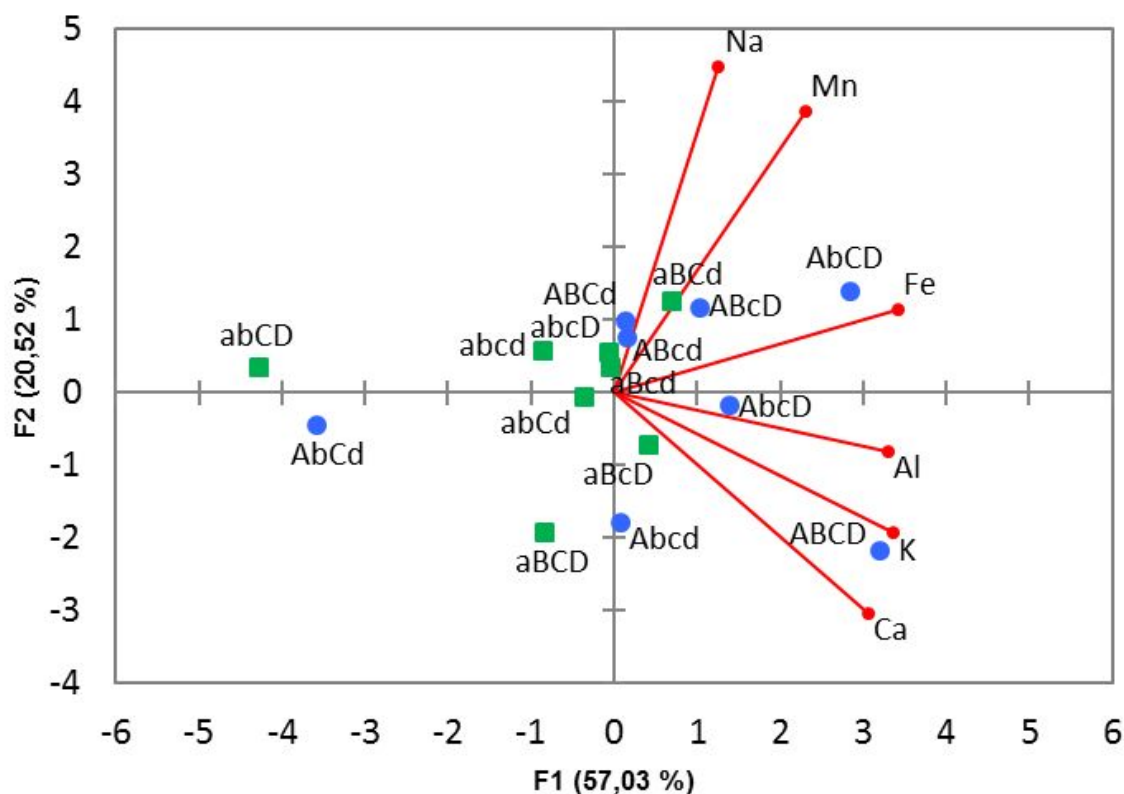


Figure 4.3 Biplot map of impurity extraction

There is variability in the impurities extractions in the order of 0,06 at% though. The only explanation would be that these impurities could come from minor minerals mixed with the  $\beta$ -spodumene concentrate. Considering solids cannot be ideally mixed, it is likely that the amount of impurities for 25 g or 30 g of concentrate may vary from test to test. This likely variability could possibly be more important than the variability caused by operating parameters.

#### *Sulfuric acid consumption*

The residual amount of  $H_2SO_4$  contained in the leached solution was measured with a pH meter with values being expressed so it can be compared to the stoichiometric excess of 30 % for tests 1 to 8 and 20 % for tests 9 to 16 as shown in Eq. (4.4). The Tableau 4.8 shows how much of the stoichiometric excess remains after roasting. There is great variability in  $H_2SO_4$  consumption due to temperature, duration and probably reaction with impurities.

$$\text{Residual } H_2SO_4 = \frac{100 \cdot 10^{-pH}}{2} * \frac{100\%}{[H_2SO_4]_{\text{equivalent}}} \quad (4.4)$$

Tableau 4.8 Residual amount of  $H_2SO_4$ 

Test name	pH (100-fold diluted solution)	Residual $H_2SO_4$ / % stoichiometric $\pm 1$	Mean Residual $H_2SO_4$ / % excess
ABCD	4.09	8	13
ABCd	4.01	8	
ABcD	3.81	15	
ABcd	3.70	16	
AbCD	3.84	14	
AbCd	3.77	14	
AbcD	3.78	16	
Abcd	3.78	13	
aBCD	4.31	5	7
aBCd	4.02	8	
aBcD	4.20	6	
aBcd	4.13	6	
abCD	4.11	8	
abCd	4.17	5	
abcD	4.07	8	
abcd	3.97	9	

The data do not permit to establish how  $H_2SO_4$  consumption and extraction of impurities are closely related. Both vary modestly and seem independent of the operating parameters. Also, without knowing precisely how these impurities are mixed with the concentrate, it is not possible to know the chemical reactions needed to establish precisely how  $H_2SO_4$  consumption is due to impurity leaching. However, it is clear that residual  $H_2SO_4$  is far from being totally consumed thus acid consumption cannot be the reason for a high stoichiometric excess nor for a lithium recovery limited at 97 %.

#### *Inclusion of $\beta$ -spodumene particles into impurity particles*

As mentioned in the section 3.1.2, a test with 150 % stoichiometric excess, 290 °C roasting temperature and 60 min roasting duration was made and only 98,0 % lithium yield was measured. It is safe to assume, with these high conditions, that lithium recovery is maximized and that the remaining 2,0 % is impossible to extract. To confirm this hypothesis, the associated leached concentrate and the initial  $\beta$ -spodumene concentrate were separated in five particle size

fractions:  $d < 63 \mu\text{m}$ ,  $63 \mu\text{m} < d < 150 \mu\text{m}$ ,  $150 \mu\text{m} < d < 212 \mu\text{m}$ ,  $212 \mu\text{m} < d < 425 \mu\text{m}$  and  $425 \mu\text{m} < d$ . Figure 4.4 and Figure 4.5 show lithium concentration decreases with particle size because the mineralogical species containing lithium ( $\beta$ -spodumene,  $\alpha$ -spodumene, virgilite) are less abundant in the higher particle size fractions. This is explained by the breaking of  $\beta$ -spodumene particles during thermal conversion of  $\alpha$ -spodumene into  $\beta$ -spodumene as the other mineralogical impurities such as quartz ( $\text{SiO}_2$ ) are not affected by this treatment.

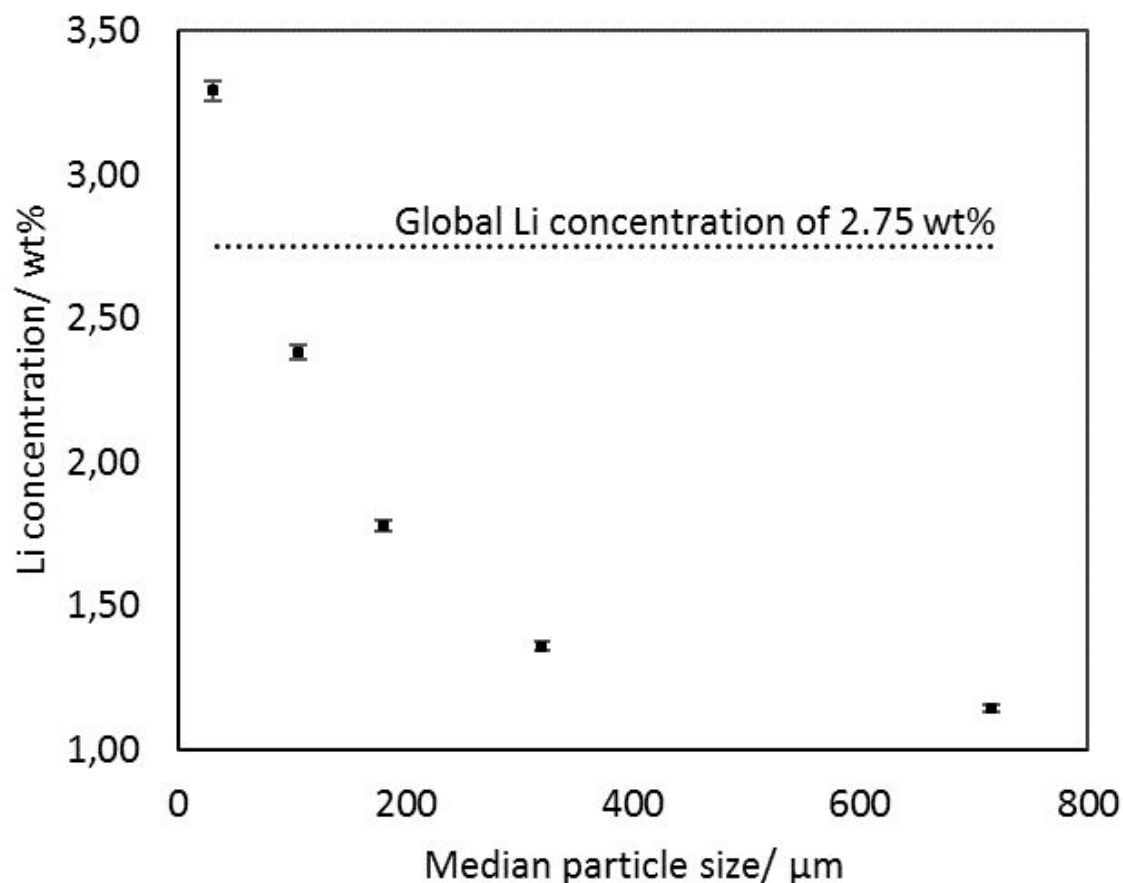


Figure 4.4 Lithium concentration of  $\beta$ -spodumene concentrate depending on particle size

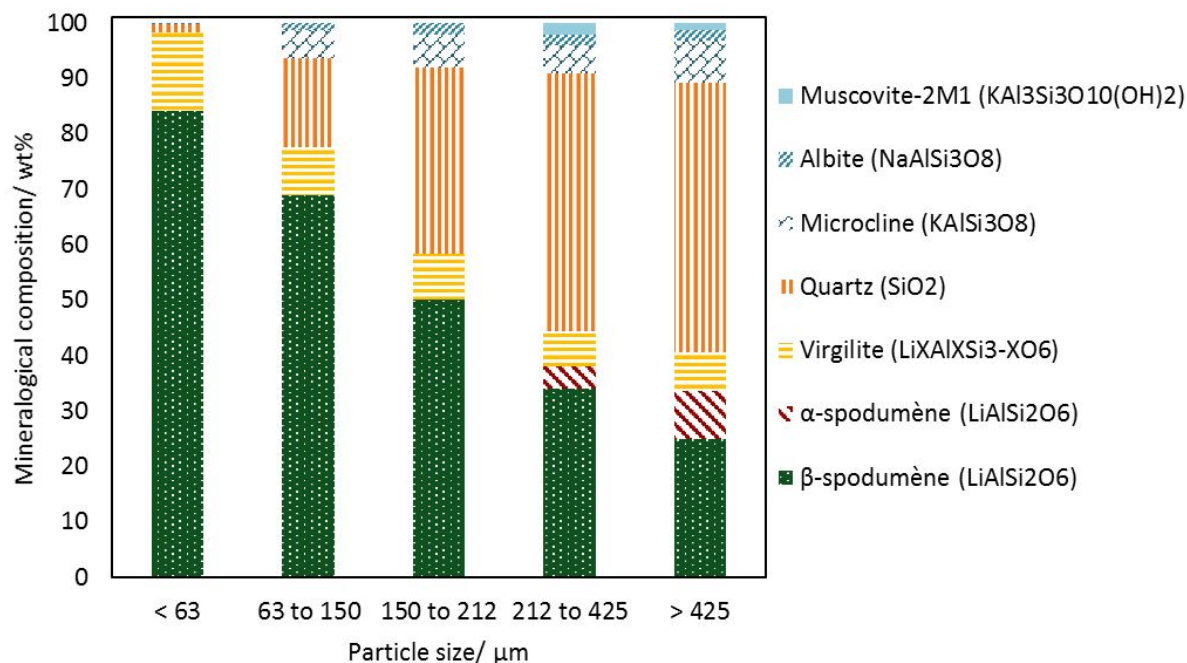


Figure 4.5 Mineralogical composition of  $\beta$ -spodumene concentrate depending on particle size

The correlation coefficient of lithium concentration with  $\beta$ -spodumene,  $\alpha$ -spodumene and virgilite contents is 0,994. The lithium residual content of the five particle size fractions of the leached concentrate was measured and used to calculate the lithium yield with the lithium concentrations in Figure 4.4. Considering only quartz (SiO<sub>2</sub>), microcline (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) and muscovite-2M1 (KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) from Figure 4.5, an impurity content can be determined and correlated to the lithium yield as seen in Figure 4.6.



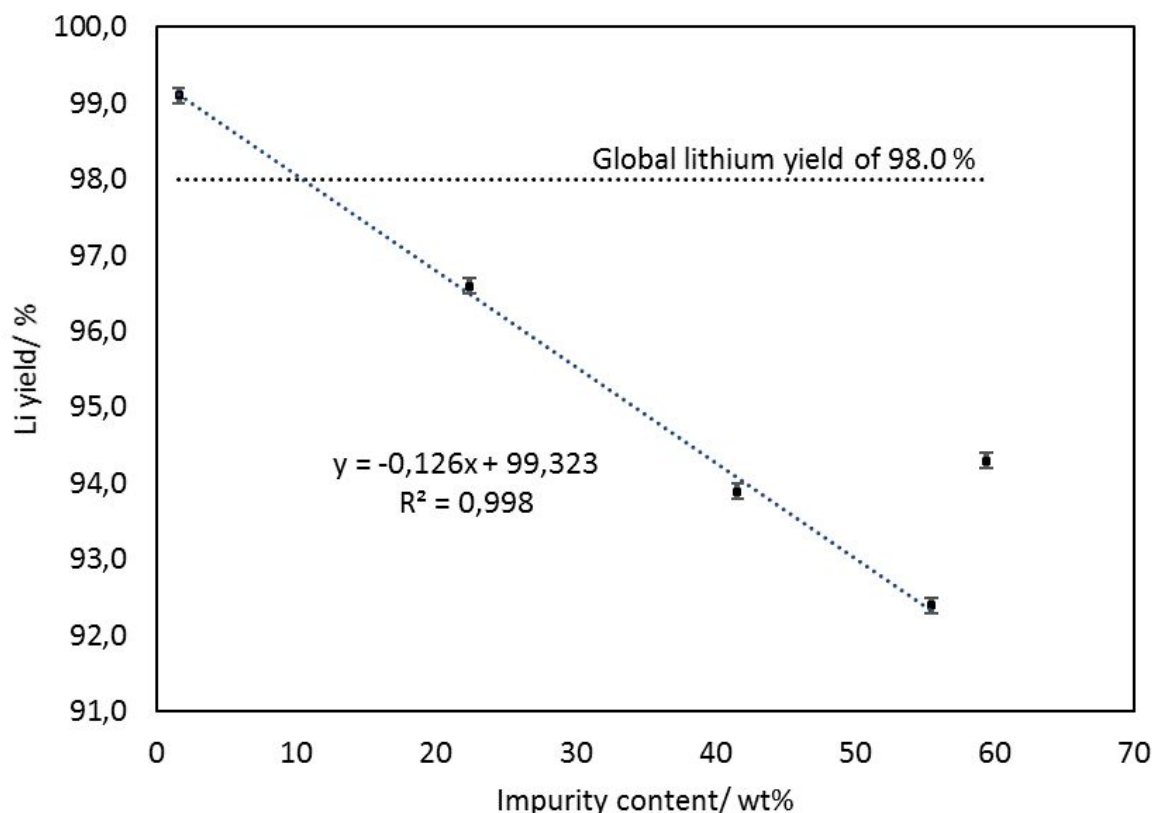


Figure 4.6 Lithium yield depending on impurity content with 150 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  excess, 290 °C and 60 min

It is important to note that these five particle size fractions were all mixed together during the acid roasting and leaching. It confirms the impurities interact strongly and permanently with  $\beta$ -spodumene particles and not with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and that this interaction is strong and permanent because small particles of  $\beta$ -spodumene are not affected by the presence of bigger particles of impurities during roasting. The only interaction mechanism that follows this behavior would be an inclusion of  $\beta$ -spodumene particles into impurities preventing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from reaching  $\beta$ -spodumene as shown in Figure 4.7



Figure 4.7 Inclusion of  $\beta$ -spodumene particles into quartz. The big white and translucent particle is quartz and the smaller orange particles contained inside are mostly spodumene.

Also, with this mechanism where quartz particles contain smaller  $\beta$ -spodumene particles, the fifth point ( $x=59,4\%$ ;  $y=94,3\%$ ) in Figure 4.6 can easily be explained: being at the end of the global particle size fraction there are too few bigger quartz particles to contain  $\beta$ -spodumene particles resulting in a higher extraction than anticipated.

How much the Li extraction is reduced by this inclusion of  $\beta$ -spodumene particles into impurities will depend on the studied concentrate. In this case, the Li extraction on the whole concentrate is reduced by 2,0 %.

#### 4.2.4 Conclusion

An analysis of variance of a factorial design of experiments studying  $H_2SO_4$  stoichiometric excess, temperature, duration and mechanical stirring proved that the four operating parameters have an impact on lithium extraction. The best lithium yield obtained in

the factorial design of experiments of 97,1 % is near its maximum of 98,0 % with 30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  excess, 225 °C roasting temperature, 30 min roasting duration and an amplified mechanical stirring by alumina beads. Despite impurity leaching variability of 0,06 at% for an average extraction of 0,54 at%, results cannot confirm any dependence with operating parameters. It means that impurities' reactions with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  are not competitive with Eq. (4.1). Even with 7-13% stoichiometric excess of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remaining after acid roasting, lithium extraction is still not maximized. It is suggested that impurities do not limit the lithium recovery by a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumption mechanism but instead prevent Eq (4.1) going to completion by physical occlusion of  $\beta$ -spodumene particles, which is the reason for a maximum yield of 98,0 %.

However, these observations concern a concentrate with an amount of impurities typical of a commercial concentrate. For lower grade concentrate, the use of a higher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  excess could prove to be unavoidable because impurity consumption would become more significant, maybe even more so depending on the species of impurities. We are highly confident that an ANOVA for the same FDE on a different sample would determine the same significant parameters with the same relative importance. On the other hand, we think that a different sample would give comparable but different lithium extraction values due to inclusion of  $\beta$ -spodumene particles into impurity particle which is dependent on sample preparation. This mineralogical feature could happen during thermal conversion, during the transformation from the ore to the concentrate or is a propriety of the initial spodumene ore.

**Acknowledgements:** The authors are grateful to the employees of the “Centre de Caractérisation des Matériaux” for their help with the various characterization devices and to the chemists Olivier Savary and Phillipe Venne for their ICP-MS analyses. The authors also thank Martin Brassard and Jean-René Landry for manuscript revision and correction. This work is financed and supported by “Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies” (FRQNT-2015-MI-192454) and Nemaska Lithium.

---

### 4.3 Expériences supplémentaires

Cette section présente des résultats ne figurant pas dans l'article, mais qui concerne toujours la caractérisation des impuretés et leurs interactions avec l'acide sulfurique et le concentré de  $\beta$ -spodumène ainsi que l'influence de la décrépitation sur les résultats en grillage acide. Ces résultats ne figurent pas dans l'article parce qu'ils ne répondaient pas directement aux objectifs de celui-ci. Aussi, de nombreuses informations sont encore au stade d'hypothèses à cause de limites expérimentales.

Il a été tenté d'améliorer la caractérisation de la portion ferreuse contenue dans le concentré de  $\beta$ -spodumène, c'est-à-dire de déterminer quelle sous-portion peut être décrite comme une impureté élémentaire et quelles autres sous-portions sont plutôt des constituants d'impuretés minéralogiques comme l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). À la lumière des résultats, il est raisonnable de supposer que sur les 0,97 % de fer contenu dans le concentré de  $\beta$ -spodumène, 0,65 % serait une impureté élémentaire, 0,22 % se retrouverait dans l'hématite et 0,10 % se retrouverait dans la magnétite. Lors du grillage acide, la portion de fer qui est une impureté élémentaire ne réagirait pas du tout, la portion du fer contenu dans l'hématite réagirait complètement avec l'acide sulfurique et serait alors totalement lixiviée, la portion contenue dans la magnétite ne réagirait pas avec l'acide sulfurique, mais protégerait les particules de  $\beta$ -spodumène par un mécanisme d'enrobage. L'impact sur le rendement de cet enrobage de particules de  $\beta$ -spodumène par la magnétite serait une diminution maximale (dans le pire scénario imaginable qui est peu plausible) de 0,56 %.

#### 4.3.1 Introduction

Lors d'expériences de grillage, deux observations qualitatives peuvent être faites et ont mené à la réalisation de nouvelles expériences :

- 1) Le  $\beta$ -spodumène a une couleur orangée alors que le  $\beta$ -spodumène lixivié a une couleur grisâtre.
  - 2) De petites particules noires magnétiques sont mélangées avec le  $\beta$ -spodumène et  $\beta$ -spodumène lixivié. Un filtrage magnétique permet de retirer ( $1,15 \pm 0,05$ ) % de ces particules dans les deux catégories d'échantillon.
-

Les hypothèses derrière ces observations seraient que la couleur orangée soit due à la présence d'hématite qui est emportée par le grillage acide et que les particules noires contiendraient de la magnétite.

#### 4.3.2 Matériel et méthodes

##### *Teneur en fer par XRF des concentrés de spodumène*

La teneur totale en fer a été quantifiée par XRF pour les deux types d'échantillons, le  $\beta$ -spodumène et le spodumène lixivié. La méthode employée est celle de la section 3.3.3 qui quantifie également le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le silicium et le manganèse.

##### *Répartition du fer par MEB-EDX*

L'analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*, ou EDX) couplée à la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), effectuée à l'aide d'un microscope Hitachi S-4700, est utilisée pour faire l'imagerie des particules de spodumène et des particules noires du concentré. Dans la première situation, il s'agit de vérifier s'il y a du fer en surface des particules de  $\beta$ -spodumène et si celui-ci est toujours présent après le grillage acide. Dans la seconde situation, il s'agit d'observer si les particules noires magnétiques sont biphasées en  $\beta$ -spodumène et magnétite. La tension d'accélération est de 20 kV afin de minimiser la poire d'interaction, mais de générer suffisamment de rayons X.

##### *Identification du composé de fer par DRX et quantification par analyse Rietveld.*

Pour une description détaillée, voir à la section 4.2.2 : Mineralogical composition

### 4.3.3 Résultats et discussion

#### *Présence hypothétique d'hématite*

La comparaison du Tableau 4.10 avec le Tableau 4.9 indique que 0,22 % du concentré de  $\beta$ -spodumène est lixivié sous forme de fer. Cela correspond à un rendement d'extraction de 22,7 % ce qui est également l'ordre de grandeur déterminée par ICP-MS au Tableau 4.5.

Tableau 4.9 Composition massique du concentré de  $\beta$ -spodumène

Éléments	% m/m	±
Si	31,3	0,2
Al	12,3	0,2
Na	0,56	0,02
K	0,35	0,01
Mg	0,04	0,01
Mn	0,19	0,01
Ca	0,17	0,01
Fe	0,97	0,01

Tableau 4.10 Composition massique du concentré de spodumène lixivié

Éléments	% m/m	±
Na	0,46	0,02
Mg	0,04	0,01
Al	11,6	0,2
Si	32,4	0,2
K	0,39	0,01
Mn	0,15	0,01
Ca	0,11	0,01
Fe	0,75	0,01
Li	0,083	0,002
Be	-	-

Cette perte de fer est probablement due à la lixiviation d'hématite se trouvant en surface des particules de  $\beta$ -spodumène. La comparaison des images de cartographie MEB-EDX de la Figure 4.8 et de la Figure 4.9 montre que le  $\beta$ -spodumène contient du fer à l'interstice de ses grains et que ce n'est plus le cas pour le spodumène lixivié.

Cette observation ne confirme pas que le fer qui réagit ainsi est sous forme d'hématite, mais elle s'ajoute à l'observation de la perte de couleur orangée pour renforcer l'hypothèse de la présence d'hématite.



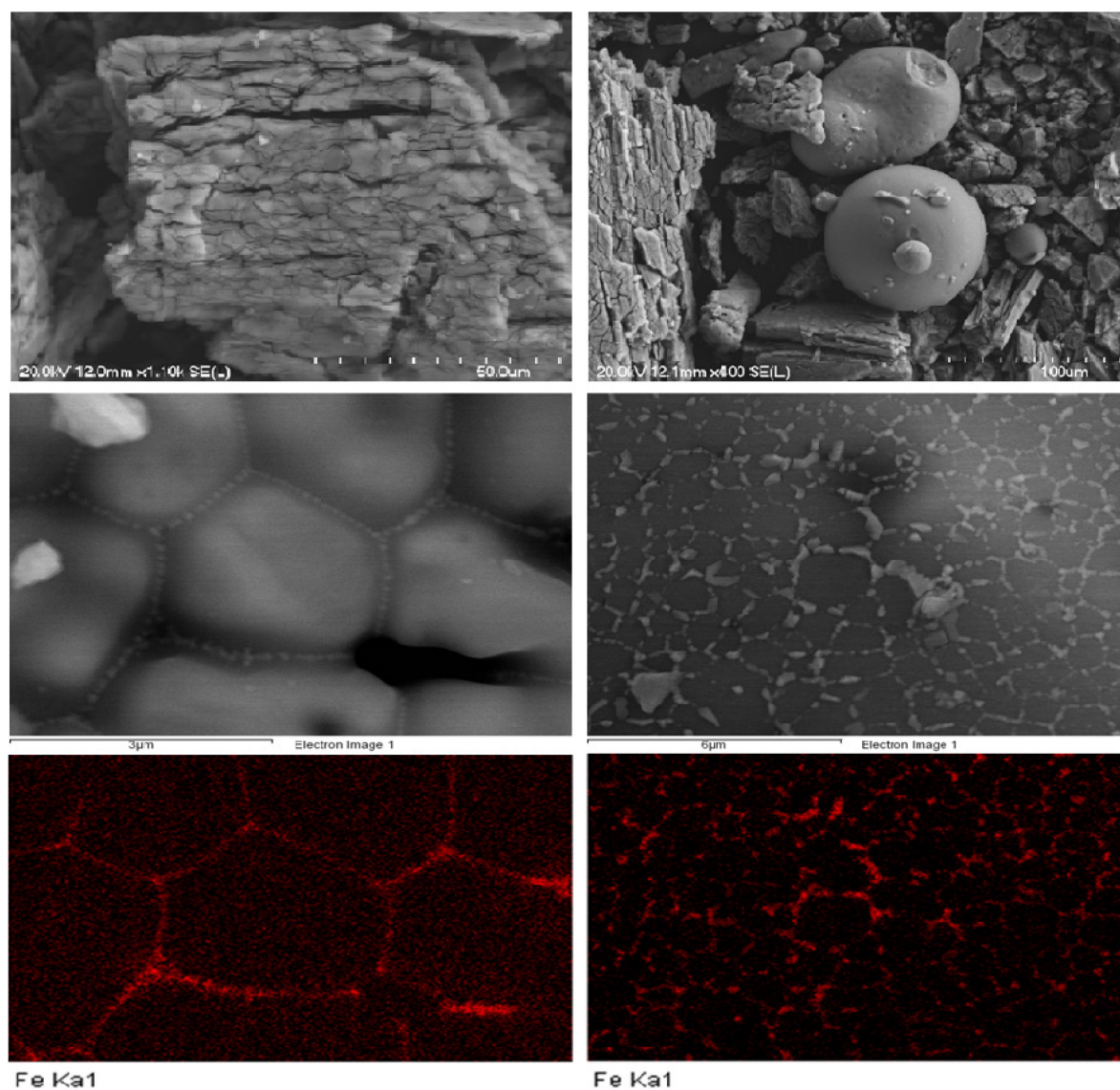


Figure 4.8    Présence de fer en surface des particules de  $\beta$ -spodumène  
En haut : image avec électrons secondaires  
Centre : Zoom sur les particules de  $\beta$ -spodumène  
En bas : EDX de la raie  $K_{\alpha 1}$  du fer

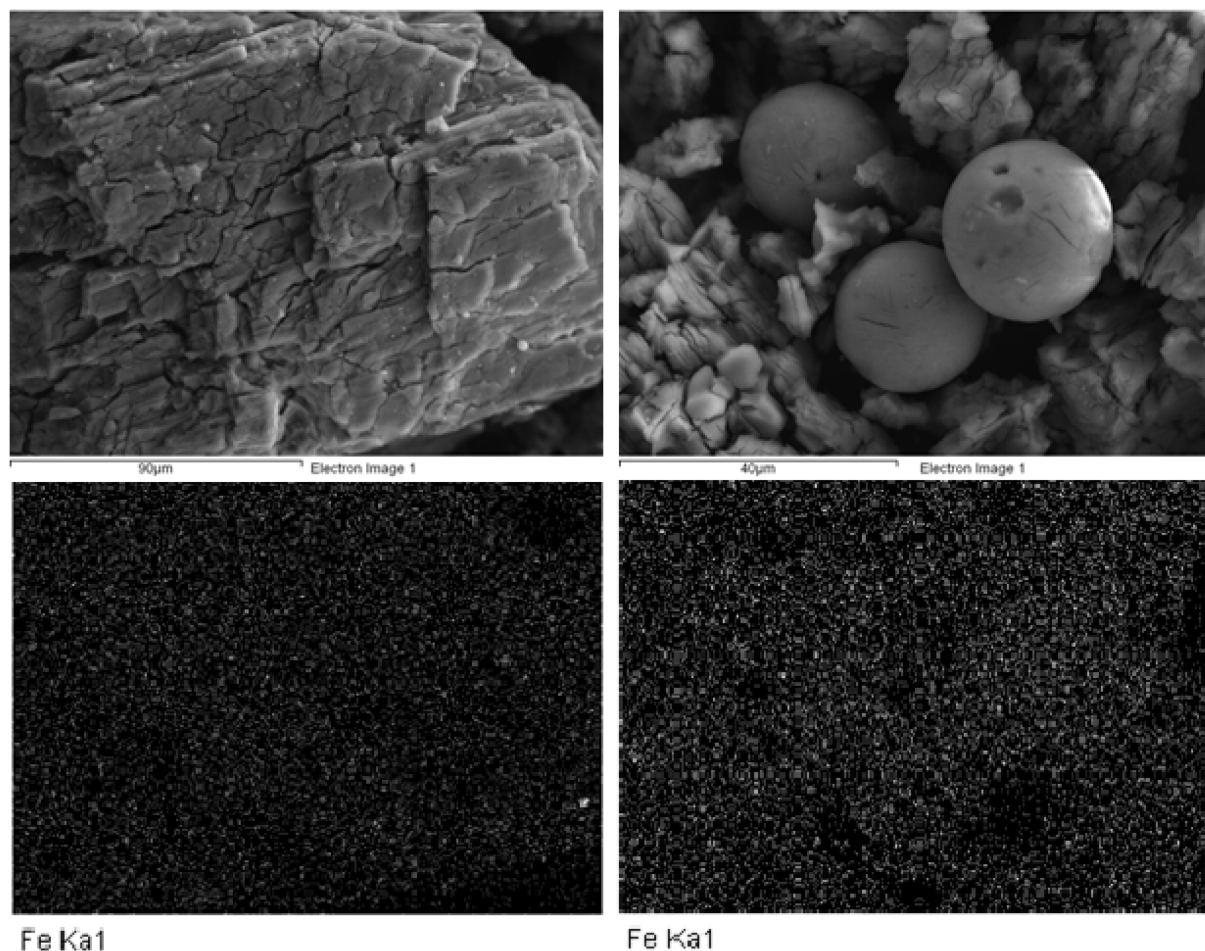


Figure 4.9 Absence de fer en surface des particules de  $\beta$ -spodumène acidulé  
 En haut : image avec électrons rétrodiffusés  
 En bas : EDX de la raie  $K_{\alpha 1}$  du fer

#### *Présence de magnétite*

Les particules noires, qui composent 1,15 % du concentré, ont été analysées en DRX pour en identifier les différentes phases qui ont ensuite été quantifiées par la méthode de Rietveld. Il est montré au Tableau 4.11 que ces particules sont majoritairement composées de  $\beta$ -spodumène et de mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) avec une portion mineure de magnétite et quelques autres aluminosilicates. Ces particules noires, qu'elles proviennent du concentré de  $\beta$ -spodumène ou du spodumène lixivié sont toujours majoritairement composé de  $\beta$ -spodumène. Il n'y a pas de doute à y avoir, car bien que le patron de diffraction du  $\beta$ -spodumène et du spodumène lixivié soit le même, celui du spodumène lixivié est légèrement décalé vers les plus grands angles et le logiciel JADE est capable de faire la différence. Pour preuve supplémentaire,



ces particules noires ont été recuites à 1100 °C pendant une heure, traitement thermique qui décompose le spodumène lixivié en k ramite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) et cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) [White et al., 1958] alors que le  $\beta$ -spodumène est inchangé.

Tableau 4.11 Composition minéralogique des particules noires de  $\beta$ -spodumène acidulé recuit obtenue par la méthode Rietveld

Espèce	% m/m
$\beta$ -spodumène	46,4
Mullite	15,5
Magnétite	11,8
Quartz	10,3
Cristobalite	9,4
Silimanite	6,6

Le fait que la présence de magnétite empêche le grillage de particules de  $\beta$ -spodumène ne peut s’expliquer que par un enrobage de ces particules par de la magnétite comme le confirment les images de cartographie MEB-EDX à la Figure 4.10.

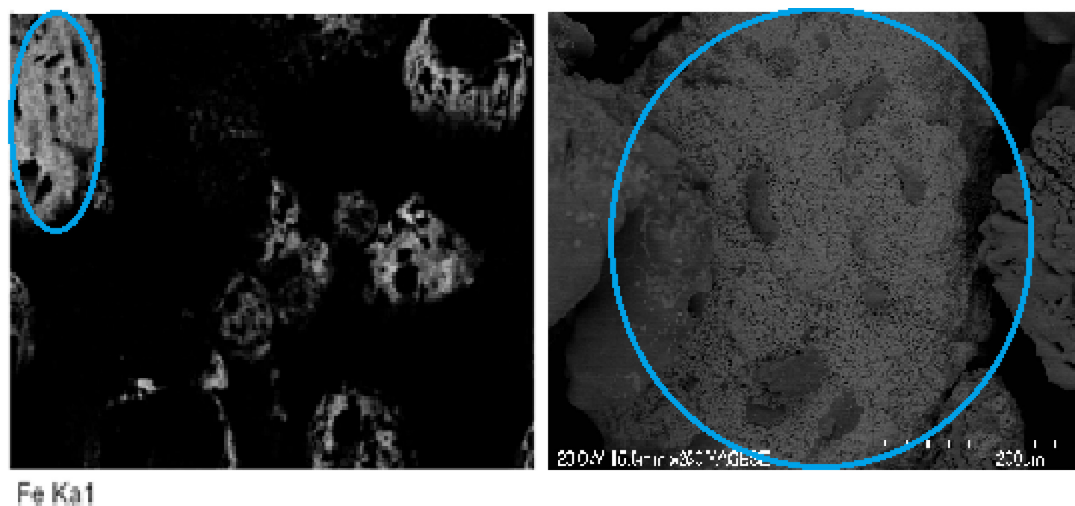


Figure 4.10 Cartographie MEB-EDX des particules noires de  $\beta$ -spodumène recuit  
  gauche : EDX de la raie  $\text{K}_{\alpha 1}$  du fer  
  droite :  lectrons rétrodiffusés

L’impact qu’aurait cet enrobage du  $\beta$ -spodumène par la magnétite sur le rendement d’extraction est difficile à estimer précisément. Seulement une expérience d’acidulation sur ce type d’échantillon ( $\beta$ -spodumène enrobé de magnétite) nous permettrait de le faire, mais il nous est impossible pour le moment d’avoir une quantité suffisante de ce type d’échantillon. Pour l’instant, on peut confirmer que la protection ne dépasse pas les 1,2 % du concentré et que

46,4 % de cette masse serait du  $\beta$ -spodumène, ce qui signifierait une diminution de rendement de 0,56 % dans le pire scénario.

#### 4.3.4 Conclusion

Ces expériences supplémentaires montrent que le fer se trouve sous une forme réactive, probablement de l'hématite, en surface des particules de  $\beta$ -spodumène. La proportion précise n'a pas été déterminée, mais elle ne dépasse pas les 0,22 % en vue des résultats préliminaires en XRF. De plus, il y a aussi une phase non réactive de magnétite qui protège le  $\beta$ -spodumène face à l'attaque de l'acide sulfurique. Encore une fois, l'effet exact de cette protection n'est pas déterminé, mais elle aurait pour effet de diminuer le rendement d'extraction d'au plus 0,56 %.

### 4.4 Lien avec la décrépitation

L'impact qu'auraient la méthode ou les conditions de décrépitation (autre que le pourcentage de conversion) sur le grillage n'est pas explicitement montré aux sections 4.2 et 4.3. En fait, l'inclusion de particules de  $\beta$ -spodumène dans des particules de quartz serait préalable à la décrépitation ou se produirait lors de celle-ci. Cette seconde hypothèse impliquerait que le quartz soit visqueux lors de la décrépitation, ce qui est plausible à des températures voisinant 1000 °C, et serait favorisée par la formation de points chauds due à la présence d'impuretés. Le mode de traitement thermique aurait une très grande importance alors. Aussi, peut-être que cela explique pourquoi les distributions élargies de taille de particules auraient de moins bons rendements [Ellestad et Leute, 1950] puisqu'il faut des particules plus grosses d'impuretés pour qu'il y ait inclusion de plus petites particules de spodumène.

Aussi, la virgilite ( $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ ), une impureté minéralogique du concentré de  $\beta$ -spodumène indiquée à la Figure 4.5, est en fait une troisième phase de spodumène (nommée  $\gamma$ -spodumène [Jezek et al., 1978]) qui est convertie à partir de l' $\alpha$ -spodumène à des températures similaires à celle de la conversion du  $\beta$ -spodumène. La réactivité de cette phase par rapport à l'acide sulfurique est encore mal comprise, mais elle semble être moins sensible au grillage acide que le  $\beta$ -spodumène et pourrait dépendre de la taille de particule. Le ratio  $\beta$ -spodumène/virgilite pourrait donc être un critère supplémentaire à caractériser pour évaluer l'efficacité de la décrépitation et prédire le rendement d'extraction.

---

## CHAPITRE 5 CONCLUSION

Le but de ce projet était d'élucider les raisons fondamentales derrière les contraintes de l'étape de grillage du procédé traditionnel à l'acide sulfurique pour l'extraction du lithium du spodumène; principalement le rendement d'extraction limité aux alentours de 90 % ou 95 % ainsi que la nécessité d'un excès d'acide sulfurique d'au minimum 30 %, et accessoirement le besoin d'un écart de 75 °C entre la température d'opération du procédé et la température d'initiation de la réaction chimique qui régit cette étape. De plus, il a été tenté d'améliorer la compréhension de l'influence de la décrépitation sur le grillage acide. Déterminer l'impact qu'ont les impuretés sur le grillage acide semblait la bonne voie de recherche pour répondre à ces interrogations.

Il a été découvert que, bien que l'extraction du lithium soit fortement dépendante des conditions d'opération, l'extraction des impuretés en est essentiellement indépendante. Aussi, les impuretés ne consomment qu'une fraction (entre 4 % et 6 %) de l'excès d'acide sulfurique. L'hypothèse émise dans la littérature d'une consommation de l'acide sulfurique par les impuretés créant la nécessité d'un excès a donc été rejetée (pour les concentrés à concentration faibles en impuretés) et l'hypothèse plus communément acceptée d'une limite en diffusion demeure. Néanmoins, les impuretés ont un impact très important : de petites particules de  $\beta$ -spodumène peuvent être incluses dans de plus grosses particules, principalement du quartz, et sont alors protégées de l'attaque de l'acide sulfurique. La limite en rendement, qui était complètement attribuée à la limite en diffusion dans la littérature, serait en fait due aux impuretés du minerai et probablement aussi aux conditions lors de la décrépitation. Effectivement, cette inclusion des particules de  $\beta$ -spodumène dans les particules d'impuretés se réaliserait probablement lors de la décrépitation.

Pour la première fois, un lien est fait entre la minéralogie du concentré et le résultat d'extraction obtenu : pour le concentré étudié, le rendement maximal serait de 98,0 % (et diminuerait à 97,0 % à cause de la limite en diffusion) dû au phénomène d'inclusion. Ceci remet en cause la pertinence de comparer l'efficacité des procédés utilisant d'autres réactifs alors que les concentrés étudiés ne sont pas les mêmes. Il est intéressant de noter que l'ensemble des rendements observés varie de 85 % à 100 % et qu'il y a une variation du même ordre pour le procédé à l'acide sulfurique (90 % mentionné dans le brevet de 1950 et 97 % mentionné dans

ce document) sans compter que les meilleurs rendements sont observés avec la meilleure pureté minéralogique du concentré.

La confirmation des conclusions du présent projet passerait par la réalisation d'un plan d'expériences où les conditions d'opération seraient fixées, mais où plusieurs concentrés de  $\beta$ -spodumène avec des concentrations en impuretés différentes seraient étudiés. Une nouvelle étude pourrait porter sur une comparaison plus rigoureuse de l'efficacité des différents procédés de grillage en utilisant toujours le même concentré de  $\beta$ -spodumène. De plus, la virgilite, nommée aussi  $\gamma$ -spodumène, est contenue dans le concentré étudié et a une réactivité avec l'acide sulfurique qui est totalement inconnue. Comme elle est convertie à partir de l' $\alpha$ -spodumène à des températures similaires à la conversion du  $\beta$ -spodumène, elle est susceptible d'avoir un impact sur les résultats en grillage. Clarifier la réactivité de cette phase de spodumène devient primordiale pour développer un modèle de prédiction du rendement d'extraction en fonction de la minéralogie du concentré.

---

# LISTE DES RÉFÉRENCES

- ADOLPHE, V. K. 1953. *Method of recovering lithium compounds from lithium minerals*. United States patent application 2,662,809. 1953 Dec 15.
- ARCHAMBAULT, M., MACEWAN, J. U. & OLIVIER, C. A. 1962. *Method of producing lithium carbonate from spodumene*. United States patent application 3,017,243. 1962 Jan 16.
- ARCHAMBAULT, M. & OLIVIER, C. A. 1968. *Carbonatizing roast of lithiumbearing ores*. United States patent application 3,380,802. 1968 Apr 30.
- BARBOSA, L. I., GONZÁLEZ, J. A. & DEL CARMEN RUIZ, M. 2015. Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochimica Acta*, 605, 63-67.
- BARBOSA, L. I., VALENTE, G., OROSCO, R. P. & GONZÁLEZ, J. A. 2014. Lithium extraction from  $\beta$ -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Minerals Engineering*, 56, 29-34.
- BUNSEN, R. 1855. Darstellung des lithiums. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 94, 107-111.
- CHEN, Y., TIAN, Q., CHEN, B., SHI, X. & LIAO, T. 2011. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109, 43-46.
- CHOUBEY, P. K., KIM, M.-S., SRIVASTAVA, R. R., LEE, J.-C. & LEE, J.-Y. 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137.
- CHRISTMANN, P., GLOAGUEN, E., LABBÉ, J.-F., MELLETON, J. & PIANTONE, P. 2015. Chapter 1 - Global Lithium Resources and Sustainability Issues A2 - Chagnes, Alexandre. In: ŚWIATOWSKA, J. (ed.) *Lithium Process Chemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- CHUBB, P. A. 1963. *Treatment of lithium ores*. United States patent application 3,073,673. 1963 Jan 15.

- CLIFFORD, M. N. 1946. *Production of lithium compounds*. United States patent application 2,413,644. 1946 dec 31.
- CUNNINGHAM, G. L. 1953. *Preparation of lithium chloride from spodumene*. United States patent application 2,627,452. 1953 feb 3.
- DUNN, W. E. & VAN JAHNKE, J. 2009. *Cyclical vacuum chlorination processes, including lithium extraction*. United States patent application 7,588,741. 2009 sep 15.
- DWYER, T. E. 1957. *Recovery of lithium from spodumene ores*. United States patent application 2,801,153. 1957 Jul 30.
- ELLESTAD, R. B. & LEUTE, K. M. 1950. *Method of extracting lithium values from spodumene ores*. United States patent application 2,516,109. 1950 Jul 25.
- FISHMAN, M. & DOWNS, S. 1966. Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption. C26–C28. US Geological Survey.
- HADER, R. N., NIELSEN, R. L. & HERRE, M. G. 1951. Lithium and its compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 2636-2646.
- HAYES, E. T., STERNBERG, W. M. & WILLIAMS, F. P. 1950. *Production of lithium chloride from spodumene*. United States patent application 2,533,246. 1950 dec 12.
- JEZEK, P. A. & APPLEMAN, D. E. 1978. Virgilie: a new lithium aluminium silicate mineral from the macusi glass, Peru. *American Mineralogist*, 63, 461-465.
- KAMIENSKI, C. W., MCDONALD, D. P., STARK, M. W. & PAPCUN, J. R. 2000. Lithium and Lithium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- LEMAY, H. P., ARCHAMBAULT, M., SAVARD, M. & A, O. C. 1963. *Sodium-ammonium compounds process for extracting lithium from spodumene*. United States patent application 3,112,170. 1963 Nov 23.
- MAST, E. 1989. *Lithium production from spodumene*. Master, McGill University.
-

- MEDINA, L. F. & EL-NAGGAR, M. M. A. A. 1984. An alternative method for the recovery of lithium from spodumene. *Metallurgical Transactions B*, 15, 725-726.
- MONTGOMERY, D. C. 2017. *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons.
- NAGAURA, T. & TOZAWA, K. 1990. Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Solar Cells*, 9, 209.
- NOGUEIRA, C. A., MARGARIDO, F., VIECELI, N., DURAO, F. & GUIMARAES, C. Comparison of Processes for Lithium Recovery from Lepidolite by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Digestion or HCl leaching. Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering, 2014 Prague, Czech Republic.
- NORA, A., SZCZEPANEK, A. & KOENEN, G. Metallic Soaps. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005. Wiley-VCH, Weinheim.
- PETERSON, J. A. 1960. *Process for recovering lithium values*. United States patent application 2,924,507. 1960 Feb 9.
- PETERSON, J. A. & GLOSS, G. H. 1959. *Lithium values recovery process*. United States patent application 2,893,828. 1959 jul 7.
- PIERRE, B. & EL-AÏD, J. 2011. Métallurgie du lithium. *Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux non ferreux*, base documentaire : TIB370DUO.
- REZZA, I., SALINAS, E., CALVENTE, V., BENUZZI, D. & DE TOSETTI, M. I. S. 1997. Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *Letters in Applied Microbiology*, 25, 172-176.
- ROBINSON, G. P. 1961. *Recovery of lithium from ore*. Unites States patent application 2,983,576. 1961 may 9.
- ROSALES, G. D., RUIZ, M. D. C. & RODRIGUEZ, M. H. 2014. Novel process for the extraction of lithium from -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147-148, 1-6.
- SCROSATI, B. & GARCHE, J. 2010. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195, 2419-2430.
-

- SHOUCRI, A. 2015. *Étude de la conversion alpha à bêta d'un minéral de spodumène*. Maîtrise, Université de Sherbrooke.
- SKINNER, B. J. & EVANS, H. T. 1960.  $\beta$ -spodumene solid solutions and the join  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *American Journal of Science*, Bradley Volume, Vol. 258-A, 312-324.
- TIAN, Q., CHEN, B., CHEN, Y., MA, L. & SHI, X. 2011. Roasting and leaching behavior of spodumene in sulphuric acid process. *Xiyou Jinshu*, 35, 118-123.
- TRAN, T. & LUONG, V. T. 2015. Chapter 3 - Lithium Production Processes A2 - Chagnes, Alexandre. In: ŚWIATOWSKA, J. (ed.) *Lithium Process Chemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- WAKIHARA, M. & YAMAMOTO, O. 2008. *Lithium ion batteries: fundamentals and performance*, John Wiley & Sons.
- WHITE, G. D., MCVAY, T. N., DIVISION, O. R. N. L. M., CORPORATION, U. C. & COMMISSION, U. S. A. E. 1958. *Some aspects of the recovery of lithium from spodumene*, Oak Ridge National Laboratory.
- WIETELMANN, U. & BAUER, R. J. 2000. Lithium and Lithium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- WINTER, M. 2018. *WebElements* [Online]. Available: <https://www.webelements.com/lithium/history.html> [Accessed le 5 janvier 2018].
- WOLD, S., ESBENSEN, K. & GELADI, P. 1987. Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2, 37-52.
- XIAO, M., WANG, S., ZHANG, Q. & ZHANG, J. 1997. Leaching mechanism of the spodumene sulfuric acid process. *Rare Met. (Beijing)*, 16, 36-44.
-